

## 全氟烷基次磺酸与炔烃和联烯的加成反应

李晓波 赵娟 刘倩 蒋敏 刘金涛\*

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

**摘要** 研究了原位生成的全氟烷基次磺酸分别与炔烃和联烯的加成反应,成功合成了一系列全氟烷基烯基亚砜类化合物。结果显示芳基或烷基取代的炔烃与全氟烷基次磺酸在加热条件下可以直接得到符合马氏规则的加成产物,当炔烃上连有强吸电子取代基时,则生成类 Michael 加成产物。全氟烷基次磺酸与富电子联烯的加成反应选择性地发生在空间位阻较小的双键上,当联烯分子中含有吸电子基团时,则会优先选择与连接吸电子基团的双键进行反应。

**关键词** 全氟烷基次磺酸; 炔烃; 联烯; 全氟烷基烯基亚砜; 加成反应

## Addition of Perfluoroalkanesulfenic Acids to Alkynes and Allenes

Li, Xiaobo Zhao, Juan Liu, Qian Jiang, Min Liu, Jintao\*

(Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

**Abstract** The addition reaction of perfluoroalkanesulfenic acids, *in-situ* formed from imines, to alkynes and allenes were investigated. A series of perfluoroalkyl alkenyl sulfoxides were synthesized. Markovnikov adducts were obtained in good to excellent yields from the reactions of aryl or alkyl-substituted alkynes with perfluoroalkanesulfenic acids under mild conditions. However, the reaction of terminal alkynes containing an electron-withdrawing group afforded Michael-type adducts in good yields. The addition reaction of electron-rich allenes took place at the double bond with less steric hindrance, while the double bond connecting an electron-withdrawing group was the prior reaction site in the case of electron-deficient allenes.

**Keywords** perfluoroalkanesulfenic acid; alkyne; allene; perfluoroalkyl alkenyl sulfoxide; addition reaction

次磺酸被广泛认为是生命过程中重要的瞬时中间体。硫醇在生命体系中的氧化和大部分青霉素亚砜化学被认为涉及到次磺酸的生成和转化<sup>[1]</sup>; 在天然蛋白质如烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)的过氧化酶和氧化酶中含有功能化的 Cys-SOH, 而 Cys-SOH 形成的蛋白酪氨酸磷酸酶和谷胱甘肽还原酶在重要的生物过程中具有关键作用<sup>[2]</sup>; 次磺酸及其衍生物参与各种各样的细胞过程, 包括信号传导、氧化应激反应和转录调控等<sup>[3]</sup>; 大蒜所具有的药用价值、难闻的气味以及洋葱的催泪效果都与蒜氨酸酶(Allinase)作用下蒜氨酸(Alliin)分解产生的不饱和次磺酸的自缩合和重排反应有关<sup>[4]</sup>; 次磺酸还被认为是抗血栓形成剂(如噻氯匹定和普拉格雷)代谢活动中关键的中间体<sup>[5]</sup>。然而, 次磺酸一般都不稳定, 由于兼具亲核性和亲电性, 通常两分子次磺酸很容易发生分

子间缩合反应生成亚磺酸硫醇酯, 后者迅速歧化生成磺酸硫醇酯和二硫醚, 分子间氢键可以加速该二聚反应<sup>[6]</sup>。为了分离和表征次磺酸, 人们开展了大量研究并合成出一些结构特殊的稳定次磺酸, 这些次磺酸分子一般具有大的立体位阻<sup>[7]</sup>或存在分子内氢键<sup>[8]</sup>, 或者两者兼具<sup>[9]</sup>, 这给它们的反应性质研究带来了一定的困难。

目前大量的含氟有机化合物由于其特殊的性质在国民经济和国防领域发挥着至关重要的作用, 广泛被应用于材料、医药、农药等领域。含氟有机化合物之所以具有特殊性质, 主要是因为当有机分子中的碳氢键换成碳氟键后, 由于氟原子和氢原子的原子半径相近, 从立体效应来看不会产生太大的影响, 但是由于氟原子强的吸电子能力, 特别是当氟原子的取代位置靠近分子中的官能团时, 会对整个分子的物理、化学和生物活性带来

\* Corresponding author. E-mail: jliu@sioc.ac.cn

Received August 28, 2018; revised October 18, 2018; published online October 26, 2018.

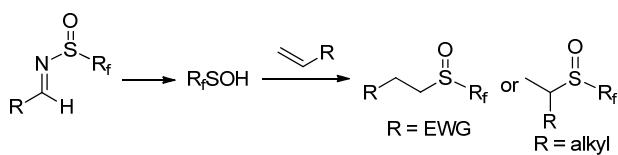
Dedicated to Professor Qingyun Chen on the occasion of his 90th birthday.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21572257, 21502213).

国家自然科学基金(Nos. 21572257, 21502213)资助项目。

很大的改变。因此，结合次磺酸在生命过程中的重要作用及含氟有机化合物的特殊性质，开展含氟次磺酸的合成及其反应研究具有重要的理论和现实意义。然而，由于如上所述次磺酸的不稳定性，含氟次磺酸早期只是作为推测的反应中间体在个别文献中被提及<sup>[10]</sup>，稳定含氟次磺酸的合成及表征直到最近才实现。2014年，我们小组<sup>[11]</sup>首次报道了一类在常温条件下能够在溶液中稳定存在的全氟烷基次磺酸的合成，作为一类稳定的新型次磺酸，这些全氟烷基次磺酸结构简单，分子中没有大位阻基团或分子内氢键，为进一步研究次磺酸的化学性质提供了方便。

另一方面，亚砜类化合物作为一类重要的有机中间体，在精细化工、医药、农药、合成纤维、塑料、印染、稀有金属提取、有机合成等行业中得到了广泛的应用<sup>[12]</sup>，如亚砜类杀菌剂和除草剂不仅具有广谱高效活性，而且用量低污染小；一些重要药物也含有亚砜基团，其中奥美拉唑作为治疗胃溃疡的质子泵抑制剂，由于疗效显著曾名列2004年全球畅销药物第五位。因此，研究开发结构新颖的亚砜类化合物及其高效合成方法引起了许多有机合成及药物研究工作者的极大兴趣。次磺酸作为一类活泼的反应中间体，可以与一些不饱和化合物进行加成反应生成相应的亚砜类加成产物，是亚砜类化合物的重要合成前体。我们在成功制备全氟烷基次磺酸后，继续研究了它们与烯烃的加成反应，合成了一系列全氟烷基亚砜类化合物，反应表现出良好的区域选择性（Scheme 1）<sup>[13]</sup>。在此基础上，为了深入了解全氟烷基次磺酸的反应性质并合成其他结构类型的含氟亚砜类化合物，我们进一步研究了全氟烷基次磺酸与炔烃以及联烯的反应，本文报道相关研究结果。



图式1 原位生成的全氟次磺酸与烯烃的反应

**Scheme 1** Reaction of *in situ* formed perfluoroalkanesulfenic acids with alkenes

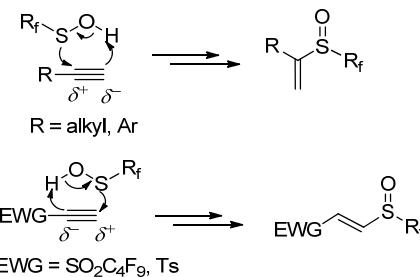
## 1 结果与讨论

参照前期研究确定的全氟烷基次磺酸与烯烃的反应条件<sup>[13]</sup>，我们使用过量炔烃在加热的条件下考察了全氟烷基次磺酸与各种炔烃的反应，实验结果列于表1。首先选取全氟丁基亚磺酰亚胺（1a）与1-己炔（10.0 equiv.）为底物，以甲苯为溶剂在80 °C下反应，12 h后以95%的分离收率得到了相应符合马氏规则的加成产物α,β-烯基亚砜3a（表1，Entry 1）。在类似条件下，炔丙醚2b和2c

也能顺利反应得到预期产物烯基亚砜3b和3c，收率分别为89%和92%（Entries 2, 3）。使用1,5-己二炔作为底物，则以89%的产率选择性得到单一加成产物3d（Entry 4）。遗憾的是，共轭二炔2e与1a的加成反应不能进行（Entry 5）。对比2-氯-1,1,2,2-四氟乙基亚磺酰亚胺（1b）与1-己炔的反应结果可以发现，全氟烷基链的长度对该反应没有明显的影响（Entry 6）。类似条件下，芳基取代的末端炔烃也可以与现场产生的全氟烷基次磺酸顺利地进行加成反应，以中等到优秀的产率得到符合马氏规则的烯基亚砜类产物。以2-氯-1,1,2,2-四氟乙基次磺酸为例，苯环上带有给电子取代基时，如2h和2i，能够以95%以上的分离产率获得相应的产物（Entries 8, 9）；苯环上有卤素取代时，反应的产率有所降低，但仍可以达到80%以上（3j~3l，Entries 10~12）；当苯环上含有强吸电性的三氟甲基时，反应的产率会明显降低，只能以62%的分离产率得到相应的产物3m（Entry 13）。双取代炔烃2n也能进行类似的反应，但是产率很低，只有32%，大部分炔烃被回收，可能是由于位阻的原因使炔烃的活性较低所致（Entry 14）。

另外，我们还考察了几种含吸电子取代基的炔烃与原位生成的全氟丁基次磺酸的反应，结果如表2所示。酯基或亚磺酰基取代的炔烃2o~2q在类似反应条件下也可以顺利地反应，但是反应的区域选择性发生反转，以中等到良好的产率得到相应类Michael加成产物3o~3q。

有文献报道<sup>[14]</sup>，一般非含氟次磺酸与烷基取代炔烃的反应生成符合马氏规则的亚砜类加成产物。另外，Davis等<sup>[15]</sup>研究了非含氟次磺酸与酯基取代炔烃的加成反应，发现次磺酸中的硫原子更倾向于与叁键上较缺电子的碳原子相互作用，反应主要是一个协同过程。这些与我们上述全氟烷基次磺酸与炔烃的反应结果一致，表明全氟烷基次磺酸与炔烃的反应性质与一般非含氟次磺酸类似，由于取代基电性的不同改变了炔烃中叁键上电子云的分布，从而导致反应的区域选择性不同，如Scheme 2所示。

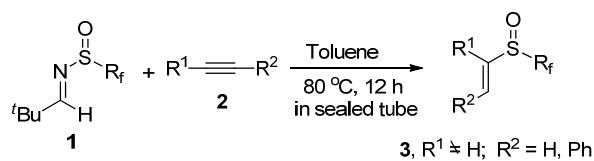


图式2 全氟烷基次磺酸和炔烃的加成反应

**Scheme 2** Addition reaction of perfluoroalkanesulfenic acid and alkyne

表 1 原位生成的全氟次磺酸与炔烃的加成反应<sup>a</sup>

Table 1 Reaction of in situ formed perfluoroalkanesulfenic acids and alkynes



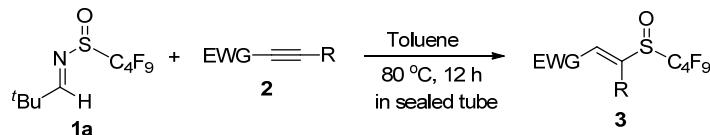
Entry	R <sub>f</sub>	Alkyne 2	Product	<b>3</b>	Yield <sup>b</sup> /% of <b>3</b>
1	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <b>2a</b>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	<b>3a</b>	95
2	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	BnO- <b>2b</b>	BnO-	<b>3b</b>	89
3	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>			<b>3c</b>	92
4	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>			<b>3d</b>	89
5	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>		—	<b>3e</b>	NR
6	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <b>2a</b>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	<b>3f</b>	98
7	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <b>2g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	<b>3g</b>	91
8	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <b>2h</b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>3h</b>	96
9	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <b>2i</b>	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>3i</b>	95
10	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <b>2j</b>	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>3j</b>	80
11	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <b>2k</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>3k</b>	84
12	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <b>2l</b>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>3l</b>	84

续表

Entry	R <sub>f</sub>	Alkyne 2	Product	3	Yield <sup>b</sup> /% of 3
13	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	$p\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{---C}\equiv\text{C}$ <b>2m</b>	$p\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{---CH}=\text{CS---C}_2\text{F}_4\text{Cl}$	<b>3m</b>	62
14	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}\equiv\text{C---C}_6\text{H}_5$ <b>2n</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}=\text{CS---C}_2\text{F}_4\text{Cl}$	<b>3n</b>	32

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (0.44 mmol), **2** (4.4 mmol), toluene, 80 °C, 12 h. <sup>b</sup> Isolated yields.

**表 2** 原位生成的全氟丁基次磺酸与缺电子炔烃的加成反应<sup>a</sup>  
**Table 2** Reaction of *in situ* formed perfluorobutanesulfenic acid and alkynes

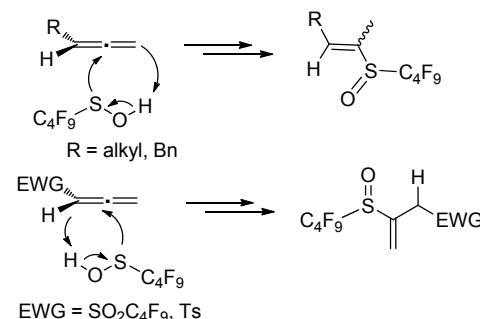


Entry	Alkyne 2	Product	3	E : Z	Yield <sup>b</sup> /% of 3
1	$\text{MeOOC---C}\equiv\text{C}$ <b>2o</b>	$\text{MeOOC---CH}=\text{CS---C}_4\text{F}_9$	<b>3o</b>	15 : 1	88
2	$\text{Me(O)S---C}\equiv\text{C---n-C}_4\text{H}_9$ <b>2p</b>	$\text{Me(O)S---CH}=\text{CS---C}_4\text{F}_9$	<b>3p</b>	20 : 1	74
3	$\text{Me(O)S---C}\equiv\text{C---CH}_2\text{OBn}$ <b>2q</b>	$\text{Me(O)S---CH}=\text{CS---C}_4\text{F}_9$ $\text{CH}_2\text{OBn}$	<b>3q</b>	15 : 1	65

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1a** (0.44 mmol), **2** (4.4 mmol), toluene, 80 °C, 12 h. <sup>b</sup> Isolated yields.

联烯是一类具有丙二烯结构的不饱和化合物，具有较高的反应活性，而且由于结构特殊，在取代基电子效应的影响下其中的两个双键在反应中会表现出不同的反应活性。在成功实现了全氟烷基次磺酸与炔烃的反应后，我们以全氟丁基次磺酸为例在类似的反应条件下进一步考察了全氟烷基次磺酸与联烯的反应，结果列于表3。从表中数据可以看出，当联烯上含有不同的取代基时，产物的结构也不相同，烷基取代联烯**4a**~**4d**的反应发生在没有被取代的双键上，得到相应的加成产物烯基亚砜**5a**~**5d**，为顺反异构体的混合物，比例为6:1~9:1，通过奥弗豪塞尔核效应(NOE)确定主产物为E式构型，这主要是因为两个双键上电子云密度差别不大，全氟烷基次磺酸选择从空间位阻较小的方向靠近联烯，并选择空间位阻小的双键进行反应，硫原子进攻中间的碳原子从而生成E式构型的产物(Scheme 3)。对于联烯**4e**的反应，<sup>19</sup>F NMR跟踪发现有88%的新化合物生成，但遗憾的是没有分离到该产物(Entry 5)，可能是由于其本身不稳定造成的。

当联烯骨架上含有吸电子取代基时，整个分子的电



**图式 3** 全氟烷基次磺酸和联烯的加成反应

**Scheme 3** Addition reaction of perfluoroalkanesulfenic acid and allene

子云偏向取代基，与取代基相连的碳原子上电子云密度最高，因此全氟烷基次磺酸优先与连接取代基的双键反应，生成偏烯烃类产物(Scheme 3)。在联烯**4f**与全氟丁基次磺酸的反应中，除了预期产物**5f**外，还以7%的产率得到了另外一种加成产物**5f'**(Entry 6)。对于联烯**4g**，由于全氟烷基磺酰基的吸电子能力更强，只得到单一加成产物**5g**(Entry 7)。

**表 3** 原位生成全氟丁基次磺酸和联烯的反应<sup>a</sup>  
**Table 3** Reaction of *in situ* formed perfluorobuanesulfenic acid and allenes

Entry	Allene 4	Product	5	E : Z	Yield <sup>b</sup> /% of 5
1			5a	6 : 1	66
2			5b	6 : 1	60
3			5c	6 : 1	51
4			5d	9 : 1	60
5		—	—	—	—
6			5f	—	83
7			5g	—	60

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1a** (0.44 mmol), **4** (4.4 mmol), toluene, 80 °C, 12 h. <sup>b</sup> Isolated yields.

## 2 结论

上述研究结果表明，现场生成的全氟烷基次磺酸可以与各种炔烃及联烯顺利地进行加成反应，生成相应全氟烷基取代的烯基亚砜类加成产物，反应随炔烃及联烯底物上取代基性质的变化呈现出不同的区域选择性。烷基或芳基取代的炔烃与全氟烷基次磺酸的反应能够以中等到优秀的产率得到符合马氏规则的加成产物，当炔烃上连有强吸电子取代基时，反应也能顺利进行但生成 Michael-type 加成产物。富电子联烯与全氟烷基次磺酸的反应选择性发生在空间位阻较小的双键上，当联烯骨架上含有吸电子取代基时，与吸电子基团相连的双键则优先与全氟烷基次磺酸进行加成。

## 3 实验部分

### 3.1 仪器与试剂

<sup>1</sup>H NMR 谱用 Bruker AV300 (300 MHz)、Agilent400 (400 MHz)型核磁共振仪测定，TMS 作内标。<sup>13</sup>C NMR 谱用 Bruker AV300 (75 MHz)、Agilent400 (100 MHz)型核磁共振仪测定，TMS 作内标。<sup>19</sup>F NMR 谱用 Bruker AV300 (282 MHz)、Agilent400 (376 MHz)型核磁共振仪测定，CFCl<sub>3</sub> 为外标，高场为负。EI-MS (LR) 谱用 Agilent 5973N 型质谱仪测定；EI-MS (HR) 谱用 PT001859 (GCT-CA176)型质谱仪测定。ESI-MS (LR) 谱用 1100 LCMSD SL 型质谱仪测定；ESI-MS (HR) 谱用 FTMS-7 型质谱仪

测定。柱层析使用烟台化工厂生产的硅胶(300~400目)。所使用的溶剂和试剂除特殊说明外, 其纯化方法参考相关试剂手册<sup>[16]</sup>。

### 3.2 实验方法

在10 mL 封管中加入亚胺 **1** (0.44 mmol)、炔烃或联烯(4.4 mmol)及甲苯(4 mL), 旋紧塞子, 在80 °C下搅拌反应12 h。冷却后, 反应液浓缩, 柱层析纯化[V(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : V(石油醚)=1 : 3], 得到相应亚砜类产物。

**1-(丁基)乙烯基全氟正丁基亚砜(**3a**)**: 产率95%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.09 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 2.59~2.48 (m, 1H), 2.34~2.23 (m, 1H), 1.67~1.55 (m, 2H), 1.48~1.36 (m, 2H), 0.95 (t, *J*=7.0 Hz, 3H); <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -80.94~-81.03 (m, 3F), -112.75~-113.71 (m, 1F), -118.89~-119.90 (m, 1F), -120.43~-120.47 (m, 2F), -125.37~-125.45 (m, 2F); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 148.37, 123.73, 29.94, 27.34, 22.07, 13.59; MS (ESI) *m/z*: 351 (M+H<sup>+</sup>); HRMS (ESI) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>OS (M+H<sup>+</sup>) 351.0471, found 351.0496。

**1-(苄氧甲基)乙烯基全氟正丁基亚砜(**3b**)**: 产率89%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37~7.31 (m, 5H), 6.34 (d, *J*=1.8 Hz, 1H), 6.28 (d, *J*=0.6 Hz, 1H), 4.57 (AB, *J<sub>AB</sub>*=12.0 Hz, 2H), 4.36 (AB, *J<sub>AB</sub>*=14.0 Hz, 2H); <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -80.89~-81.13 (m, 3F), -112.76~-113.73 (m, 1F), -118.89~-119.94 (m, 1F), -120.46~-120.49 (m, 2F), -126.07~-126.15 (m, 2F); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 144.66, 137.01, 128.58, 128.12, 127.83, 126.60, 72.99, 65.42; MS (EI) *m/z* (%): 91 (100.0), 195 (1.6); HRMS (EI) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>S (M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) 195.0486, found 195.0480。

**1-{[四氢-(2*H*)-吡喃-氧基]甲基}乙烯基全氟正丁基亚砜(**3c**)**: 产率92%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.33~6.27 (m, 2H), 4.69 (t, *J*=3.0 Hz, 1H), 4.45 (t, *J*=15.7 Hz, 1H), 4.43 (dd, *J*=14.9, 13.8 Hz, 1H), 3.87~3.73 (m, 1H), 3.58~3.51 (m, 1H), 1.88~1.54 (m, 6H); <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -80.88~-81.13 (m, 3F), -112.77~-113.79 (m, 1F), -118.76~-119.83 (m, 1F), -120.42~-120.49 (m, 2F), -126.02~-126.12 (m, 2F); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 144.75, 126.58, 97.96, 63.03, 62.18, 30.15, 25.20, 18.99; EIMS *m/z* (%): 85 (100.0), 189 (4.5); HRMS (EI) calcd for C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S (M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) 189.0576, found 189.0585。

**1-(丁-3-炔基)乙烯基全氟正丁基亚砜(**3d**)**: 产率89%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.19 (s, 1H), 6.16 (s, 1H), 2.83~2.74 (m, 1H), 2.56~2.51 (m, 3H), 2.04 (s,

1H); <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -80.90~-81.14 (m, 3F), -112.73~-113.73 (m, 1F), 118.93~-119.94 (m, 1F), -120.46~-120.50 (m, 2F), -126.07~-126.14 (m, 2F); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 146.04, 125.61, 81.70, 70.26, 26.63, 17.60; MS (ESI) *m/z*: 347 (M+H<sup>+</sup>), 364 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); HRMS (ESI) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>F<sub>9</sub>OS (M+H<sup>+</sup>) 347.01477, found 347.01467。

**1-(丁基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(**3f**)**: 产率98%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.05~5.93 (m, 2H), 2.53~2.43 (m, 1H), 2.29~2.21 (m, 1H), 1.66~1.49 (m, 2H), 1.43~1.32 (m, 2H), 0.91 (t, *J*=7.2 Hz, 3H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -66.77~-67.80 (m, 2F), -108.98 (d, *J*=231.6 Hz, 1F), -119.45~-120.10 (m, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 148.5, 123.3, 29.9, 27.3, 22.1, 13.6; MS (EI) *m/z* (%): 266 (M<sup>+</sup>, 0.2), 131 (65), 81 (28), 79 (21), 55 (100); HRMS (EI) calcd for C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ClF<sub>4</sub>OS (M<sup>+</sup>) 266.0155, found 266.0162。

**1-(苯基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(**3g**)**: 产率91%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.42~7.38 (m, 5H), 6.36 (d, *J*=6.4 Hz, 2H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -66.56~-67.72 (m, 2F), -105.97 (dd, *J*=230.5, 4.9 Hz, 1F), -120.27 (dd, *J*=230.5, 8.3 Hz, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 146.4, 132.8, 129.9, 129.1, 127.0, 123.6; MS (EI) *m/z* (%): 286 (M<sup>+</sup>, 0.09), 104 (10), 103 (100), 77 (24), 51 (7); HRMS (EI) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ClF<sub>4</sub>OS (M<sup>+</sup>) 285.9842, found 285.9850。

**1-(对甲苯基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(**3h**)**: 产率96%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.32 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.21 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.32~6.31 (m, 2H), 2.36 (s, 3H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -66.54~-67.71 (m, 2F), -106.03 (dd, *J*=230.5, 4.9 Hz, 1F), -120.07~-120.71 (m, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 146.2, 140.1, 129.9, 129.8, 126.8, 122.6, 21.3; MS (EI) *m/z* (%): 300 (M<sup>+</sup>, 0.18), 118 (11), 117 (100), 115 (38), 91 (17); HRMS (EI) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ClF<sub>4</sub>OS (M<sup>+</sup>) 299.9999, found 300.0003。

**1-(对甲氧基苯基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(**3i**)**: 产率95%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37~7.35 (m, 2H), 6.93~6.90 (m, 2H), 6.26~6.24 (m, 2H), 3.80 (s, 3H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -66.57~-67.74 (m, 2F), -106.20 (dd, *J*=230.5, 4.9 Hz, 1F), -119.93~-120.57 (m, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 160.9, 145.8, 128.4, 125.1, 121.8, 114.5, 55.3; MS (EI) *m/z* (%): 316 (M<sup>+</sup>, 0.35), 135 (10), 134 (12), 133 (100), 118 (9); HRMS (EI) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ClF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (M<sup>+</sup>) 316.0255, found 316.0255。

(M<sup>+</sup>) 315.9948, found 315.9950.

1-(对氟苯基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(3j): 产率 80%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.44~7.40 (m, 2H), 7.12~7.07 (m, 2H), 6.32 (d, *J*=12.4 Hz, 2H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -66.65~-67.80 (m, 2F), -106.07 (dd, *J*=230.5, 4.9 Hz, 1F), -110.25 (s, 1F), -119.61~-120.25 (m, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 163.6, 145.5, 129.1, 128.9, 123.9, 116.3; MS (EI) *m/z* (%): 304 (M<sup>+</sup>, 0.2), 122 (11), 121 (100), 101 (36.5), 75 (8); HRMS (EI) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>5</sub>OS (M<sup>+</sup>) 303.9748, found 303.9751.

1-(对氯苯基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(3k): 产率 84%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.40~7.35 (m, 4H), 6.37~6.34 (m, 2H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -66.63~-67.77 (m, 2F), -105.97 (dd, *J*=230.5, 4.9 Hz, 1F), -119.62~-120.26 (m, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 145.4, 136.1, 131.2, 129.4, 128.3, 124.3; MS (EI) *m/z* (%): 320 (M<sup>+</sup>, 0.2), 139 (37), 137 (99), 121 (100), 101 (61); HRMS (EI) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OS (M<sup>+</sup>) 319.9453, found 319.9460.

1-(对溴苯基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(3l): 产率 84%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.55~7.52 (m, 2H), 7.32~7.29 (m, 2H), 6.36 (dd, *J*=8.0, 1.2 Hz, 2H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -66.61~-67.27 (m, 2F), -105.62~-106.24 (m, 1F), -119.61~-120.25 (m, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 145.5, 132.3, 131.7, 131.6, 128.5, 124.4; MS (EI) *m/z* (%): 364 (M<sup>+</sup>, 0.2), 183 (99), 181 (100), 121 (22), 102 (74); HRMS (EI) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrClF<sub>4</sub>OS (M<sup>+</sup>) 363.8947, found 363.8948.

1-(对三氟甲基苯基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(3m): 产率 62%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.67 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.56 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.46~6.44 (m, 2H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -63.03 (s, 3F), -67.18~-67.34 (m, 2F), -105.85 (dd, *J*=230.5, 4.9 Hz, 1F), -119.63~-120.28 (m, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 145.3, 136.2, 131.8, 127.4, 126.0, 125.8; MS (EI) *m/z* (%): 354 (M<sup>+</sup>), 172 (11), 171 (100), 152 (9), 151 (40); HRMS (EI) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>7</sub>OS (M<sup>+</sup>) 353.9716, found 353.9718.

1,2-(二苯基)乙烯基-2'-氯-1',1',2',2'-四氟乙基亚砜(3n): 产率 32%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.45~7.42 (m, 4H), 7.38~7.35 (m, 2H), 7.30~7.25 (m, 1H), 7.23~7.21 (m, 4H); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -66.34~-67.02 (m, 2F), -104.81 (dd, *J*=230.5, 4.5

Hz, 1F), -119.51~-120.15 (m, 1F); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 137.3, 136.6, 134.9, 130.9, 130.0, 129.7, 129.6, 129.3, 129.0, 128.6; MS (EI) *m/z* (%): 362 (M<sup>+</sup>, 10), 227 (84), 94 (40), 179 (71), 178 (100); HRMS (EI) calcd for C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ClF<sub>4</sub>OS (M<sup>+</sup>) 362.0155, found 362.0160.

(E)-3-(全氟丁基亚磺酰基)丙烯酸甲酯(3o): 产率 88%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.57 (d, *J*=15.0 Hz, 1H), 6.94 (d, *J*=15.0 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H); <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -80.87~-81.11 (m, 3F), -112.74~-113.71 (m, 1F), -118.90~-119.93 (m, 1F), -120.42~-120.47 (m, 2F), -126.01~-126.09 (m, 2F); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 162.91, 140.71, 132.35, 52.74; EI-MS *m/z* (%): 353 (M<sup>+</sup>+1, 8.2), 133 (100.0); HRMS (EI) calcd for C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F<sub>9</sub>O<sub>3</sub>S (M<sup>+</sup>) 351.9803, found 351.9816.

(E)-2-(全氟丁基亚磺酰基)-己-1-烯基甲基亚砜(3p): 产率 74%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.14 (s, 1H), 3.24~3.02 (m, 1H), 2.82 (s, 3H), 2.34~2.23 (m, 1H), 1.70~1.60 (m, 2H), 1.47~1.38 (m, 2H), 0.95 (t, *J*=7.0 Hz, 3H); <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -80.89~-81.13 (m, 3F), -112.76~-113.73 (m, 1F), -118.89~-119.94 (m, 1F), -120.46~-120.49 (m, 2F), -126.07~-126.15 (m, 2F); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 149.72, 141.75, 40.44, 32.03, 27.09, 22.32, 13.32; MS (ESI) *m/z*: 413 (M+H<sup>+</sup>); HRMS (ESI) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>F<sub>9</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (M+H<sup>+</sup>) 413.0281, found 413.0286.

(E)-2-(全氟丁基亚磺酰基)-3-(苄氧基)丙烯基甲基亚砜(3q): 产率 65%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.39~7.26 (m, 5H), 7.18 (s, 1H), 4.72 (AB, *J*<sub>AB</sub>=14.0 Hz, 2H), 4.56 (AB, *J*<sub>AB</sub>=11.0 Hz, 2H), 2.79 (s, 3H); <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -80.87~-81.12 (m, 3F), -112.75~-113.70 (m, 1F), -118.88~-119.95 (m, 1F), -120.44~-120.49 (m, 2F), -126.07~-126.15 (m, 2F); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 144.92, 144.10, 136.22, 128.65, 128.43, 128.09, 73.92, 63.81, 40.57; MS (ESI) *m/z*: 477 (M+H<sup>+</sup>), 499 (M+Na<sup>+</sup>); HRMS (ESI) calcd for C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>F<sub>9</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (M + H<sup>+</sup>) 477.0229, found 477.0235.

1-甲基-己-1-烯基全氟正丁基亚砜(5a): 产率 66%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.44 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.36~2.27 (m, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.57~1.30 (m, 4H), 0.93 (t, *J*=7.0 Hz, 3H); <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -80.89~-81.13 (m, 3F), -112.76~-113.73 (m, 1F), -118.89~-119.94 (m, 1F), -120.46~-120.49 (m, 2F), -126.07~-126.15 (m, 2F); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz,

$\text{CDCl}_3$   $\delta$ : 144.27, 134.76, 30.23, 28.49, 22.20, 13.67, 9.00; MS (ESI)  $m/z$ : 404 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_9\text{OS}$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ ) 365.0613, found 365.0616.

1-甲基-癸-1-烯基全氟正丁基亚砜(**5b**): 产率 60%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.44 (t,  $J=6.0$  Hz, 1H), 2.35~2.26 (m, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.51~1.43 (m, 2H), 1.27 (m, 10H), 0.88 (t,  $J=7.0$  Hz, 3H);  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -80.86~-81.10 (m, 3F), -112.77~-113.72 (m, 1F), -118.87~-119.94 (m, 1F), -120.45~-120.50 (m, 2F), -126.07~-126.18 (m, 2F);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 144.30, 134.75, 31.76, 29.25, 29.10, 28.77, 28.14, 22.59, 13.95, 8.99; MS (ESI)  $m/z$ : 421 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{F}_9\text{OS}$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ ) 421.1246, found 421.1242.

1-甲基-3-(苯基)丙烯基全氟正丁基亚砜(**5c**): 产率 51%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36~7.15 (m, 5H), 6.62~6.57 (m, 1H), 3.65~3.55 (m, 2H), 2.13 (s, 3H);  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -80.89~-81.13 (m, 3F), -112.76~-113.73 (m, 1F), -118.89~-119.94 (m, 1F), -120.46~-120.49 (m, 2F), -126.07~-126.15 (m, 2F);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.76, 137.13, 135.75, 128.92, 128.34, 126.98, 34.84, 9.28; MS (ESI)  $m/z$ : 399 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{OS}$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ ) 399.0456, found 399.0460.

1-甲基-2-(环己基)乙烯基全氟正丁基亚砜(**5d**): 产率 60%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.25 (d,  $J=10.0$  Hz, 1H), 2.52~2.40 (m, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.80~1.60 (m, 5H), 1.43~1.10 (m, 5H);  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -80.79~-81.03 (m, 3F), -112.79~-113.70 (m, 1F), -118.86~-119.90 (m, 1F), -120.41~-120.46 (m, 2F), -126.00~-126.14 (m, 2F);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 148.87, 133.17, 38.11, 31.49, 25.61, 25.29, 8.94; MS (ESI)  $m/z$ : 391 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_9\text{OS}$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ ) 391.0773, found 391.0773.

2-(全氟丁基亚磺酰基)烯丙基对甲苯基砜(**5f**): 产率 83%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.76 (d,  $J=8.1$  Hz, 2H), 7.38 (d,  $J=8.1$  Hz, 2H), 6.63 (s, 1H), 6.39 (d,  $J=1.8$  Hz, 1H), 4.13 (AB,  $J_{\text{AB}}=15.0$  Hz, 2H), 2.46 (s, 3H);  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -80.78~-81.03 (m, 3F), -112.76~-113.86 (m, 1F), -118.72~-119.93 (m, 1F), -120.41~-120.46 (m, 2F), -126.00~-126.14 (m, 2F);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145.86, 135.89, 134.52, 131.99, 130.10, 128.76, 52.55, 21.69; MS (ESI)  $m/z$ : 463 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ), 480 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ); HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{O}_3\text{S}_2$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ ) 463.0082, found 463.0079.

(*E*)-2-(全氟丁基亚磺酰基)丙烯基对甲苯基砜(**5f**): 产率 7%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.75 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H), 7.33 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H), 7.01 (t,  $J=1.5$  Hz, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.83 (s, 3H);  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -80.79~-81.03 (m, 3F), -112.79~-113.70 (m, 1F), -118.86~-119.90 (m, 1F), -120.41~-120.46 (m, 2F), -126.00~-126.14 (m, 2F);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 149.53, 145.99, 136.73, 136.04, 130.35, 127.88, 21.74, 12.34; MS (ESI)  $m/z$ : 463 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ), 480 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ), 495 ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ); HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{O}_3\text{S}_2$  ( $\text{M} + \text{H}^+$ ) 463.0084, found 463.0079.

3-甲基-2-(全氟丁基亚磺酰基)-丁-2-烯基全氟丁基砜(**5g**): 产率 60%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.71 (d,  $J=15.0$  Hz, 1H), 4.45 (d,  $J=15.0$  Hz, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.16 (s, 3H);  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -80.72~-81.30 (m, 6F), -112.79~-113.70 (m, 1F), -118.86~-119.90 (m, 1F), -112.12 (s, 2F), -120.90~-120.99 (m, 2F), -121.74~121.89 (m, 2F), -125.95~126.05 (m, 4F);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.24, 117.87, 45.59, 25.56, 22.60; EIMS  $m/z$  (%): 399 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{F}_9$ , 3.28), 67 (100.0); HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_9\text{O}_3\text{S}_2$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{F}_9$ ) 398.9771, found 398.9776.

**辅助材料(Supporting Information)** 化合物 **3a**~**3q**, **5a**~**5g** 的  $^1\text{H}$  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] Van Den Broek, L. A. G. M.; Delbressine, L. P. C.; Ottenheijm, H. C. J. In *The Chemistry of Sulphenic Acids and their Derivatives*, Ed.: Patai, S., John Wiley & Sons, Chichester, **1990**, p. 701.
- [2] (a) Aversa, M. C.; Bonaccorsi, P.; Madec, D.; Prestat, G.; Poli, G. In *Innovative Catalysis in Organic Synthesis*, Ed.: Andersson, P. G., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**, p. 47.  
(b) Gupta, V.; Carroll, K. S. *Biochem. Biophys. Acta* **2014**, *1840*, 847.  
(c) Paulsen, C. E.; Carroll, K. S. *ACS Chem. Biol.* **2010**, *5*, 47.  
(d) Poole, K. J. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 18.
- [3] Claiborne, A.; Yeh, J. I.; Mallett, T. C.; Luba, J.; Crane, E. J.; Charrier, V.; Personage, D. *Biochemistry* **1999**, *38*, 15407.
- [4] (a) Block, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1135.  
(b) Imai, S.; Tsuge, N.; Tomotake, M.; Nagatome, Y.; Sawada, H.; Nagata, T.; Kumagai, H. *Nature* **2002**, *419*, 685.
- [5] (a) Dansette, P. M.; Thébault, S.; Bertho, G.; Mansuy, D. *Chem. Res. Toxicol.* **2010**, *23*, 1268.  
(b) Dansette, P. M.; Libraire, J.; Bertho, G.; Mansuy, D. *Chem. Res. Toxicol.* **2009**, *22*, 369.
- [6] Davis, F. A.; Billmers, R. L. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2593.
- [7] (a) Bachi, M. D.; Gross, A. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 897.  
(b) Chou, T. S.; Burgtoft, J. R.; Ellis, A. L.; Lammert, S. R.; Kulokja, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1609.  
(c) Nakamura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7172.  
(d) Goto, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1124.

- (e) Ishihara, M.; Abe, N.; Sase, S.; Goto, K. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 615.
- [8] (a) Fries, K. *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 2965.  
(b) Bruice, T. C.; Markiw, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3150.  
(c) Pal, B. C.; Uziel, M.; Doherty, D. G.; Cohn, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3634.  
(d) Walter, W.; Bode, K. D. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *698*, 122.
- [9] Ishii, A.; Komiya, K.; Nakayama, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12836.
- [10] (a) Davis, F. A.; Jenkins, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7967.  
(b) Redon, M.; Janousek, Z.; Viehe, H. G. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15717.
- [11] Li, X.-B.; Xu, Z.-F.; Liu, L.-J.; Liu, J.-T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1182.
- [12] (a) Colonna, S.; Gaggero, N.; Carrea, G.; Pasta, P. *Chem. Commun.* **1997**, 439.  
(b) Holland, H. L.; Brown, F. M.; Larsen, B. G. *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, *2*, 647.  
(c) Wei, J.; Sun, Z. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5396.  
(d) Xu, F.; Chen, Y.; Fan, E.; Sun, Z. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2777.
- [13] Li, X.-B.; Zhao, J.; Jiang, M.; Liu, J.-T. *J. Fluorine Chem.* **2016**, *185*, 24.
- [14] (a) Aversa, M. C.; Bonaccorsi, P.; Faggi, C.; Lammanna, G.; Menichetti, S. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11902.  
(b) Aversa, M. C.; Barattucci, A.; Bonaccorsi, P.; Giannetto, P. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1034.
- [15] (a) Davis, F. A.; Friedman, A. J.; Nadir, U. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2844.  
(b) Davis, F. A.; Rizvi, S. Q. A.; Ardecky, R.; Gosciniaik, D. J.; Friedman, A. J.; Yocklovich, S. G. *J. Org. Chem.* **1981**, *45*, 1650.
- [16] Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, **1980**.

(Cheng, F.)