

三苯基铋全氟辛基磺酸盐催化 β -氨基醇高效合成谭年元^a 王鹏辉^b 许新华^b 高青松^c 区泽棠^{*,a,b} 邱仁华^{*,b}^(a) 湖南工程学院化学化工学院 湘潭 411104)^(b) 湖南大学化学化工学院 长沙 410082)^(c) 湖北省纤维检验局 武汉 430061)

摘要 本工作合成了一种新型的对空气稳定的路易斯酸性催化剂三苯基铋(V)全氟辛基磺酸盐, 该催化剂由对水敏感的二苯基铋二氯化物与全氟辛基磺酸银在无水二氯甲烷溶剂中室温下反应制得。催化活性评价实验表明, 在三苯基铋(V)全氟辛基磺酸盐(5.0 mol%)存在下, 室温和无溶剂条件下, 环氧化合物和胺类的反应有效进行, 较高产率地得到了 β -氨基醇类化合物。催化剂在重复使用4次之后, 反应产率无明显降低。本方法为 β -氨基醇的制备提供了一条简单高效的途径。

关键词 有机铋; 全氟辛基磺酸盐; 路易斯酸; β -氨基醇; 无溶剂合成

Efficient Synthesis of β -Amino Alcohols Promoted by Triphenylbismuth BisperfluorooctanesulfonatesTan, Nianyuan^a Wang, Penghui^b Xu, Xinhua^b Gao, Qingsong^c
Au, Chaktong^{*,a,b} Qiu, Renhua^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104)^(b) College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)^(c) Hubei Province Fibre Inspection Bureau, Wuhan 430061)

Abstract In this paper, a novel air-stable triphenylbismuth bisperfluorooctanesulfonate was synthesized by treatment of moisture-sensitive triphenylbismuth dichloride with silver bisperfluorooctanesulfonate in anhydrous CH_2Cl_2 at room temperature. Its catalytic assessment results show that the reactions of arylamine and epoxide proceed efficiently in the presence of triphenylbismuth bisperfluorooctanesulfonates **1** (5.0 mol%) under solvent-free condition, affording β -amino alcohols in good to excellent yields. The yields of desired products do not reduce obviously after recycling for 4 times of catalyst **1**. Hence, a convenient and efficient method for preparation of β -amino alcohols is provided.

Keywords organobismuth; perfluorooctanesulfonate; Lewis acid; β -amino alcohol; solvent-free synthesis

β -氨基醇是一种重要的有机合成中间体, 在天然产物、人造氨基酸和药物的合成中具有广泛的应用^[1~3]。在不对称合成中, β -氨基醇可作为手性催化剂、手性配体和辅助剂^[4~7]。此外, β -氨基醇也可作为杀虫剂以及无噁唑类的前体。合成 β -氨基醇最直接的方法是高温条件下环氧化合物与过量胺类的反应^[8]。但是, 在高温下, 很多官能团不稳定, 副反应较多。近年来, 探索一种简单有效地合成 β -氨基醇的方法成为有机合成领域的热

点之一。许多经济高效的催化体系被应用于此类反应中, 主要包括: (1) 路易斯酸催化剂, 如 InCl_3 ^[9]、 BiCl_3 ^[10,11]、 ZrCl_4 ^[12,13]、 SbCl_5 ^[14]、 ZnCl_2 ^[15]等; (2) 质子酸催化剂, 如 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}(\text{SA})$ ^[16]; (3) 其他催化剂, 如离子液体^[17]、杂多酸^[18]、 NaY 沸石^[19]、二氧化硅纳米粒子^[20]、 SBA-15/Co ^[21]、 $(\text{TBA})_4\text{PFeW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[22]、 MCM-41 ^[23]等。然而, 上述方法也存在一些问题, 如产率低, 反应条件苛刻, 使用有毒的试剂作为反应溶剂。一些催化剂

* E-mail: pctowl@hotmail.com, renhuaqiu@hnu.edu.cn

Received October 29, 2015; revised January 21, 2016; published online January 29, 2016.

Projected support by the National Natural Science Foundation of China (No. 21373003), the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 14JJ7027), and the Key Project of Hunan Province Education Department (No. 15A041).

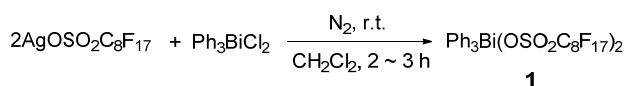
国家自然科学基金(No. 21373003)、湖南省自然科学基金(No. 14JJ7027)、湖南省教育厅重点(No. 15A041)资助项目。

对环境要求高, 在空气和水中不稳定; 一些催化剂制备或回收过程繁琐. 因此, 开发一种高效、稳定且易于回收的催化剂来制备 β -氨基醇具有重要的意义.

铋因其无毒、无放射性以及铋配合物特殊的活性而受到化学工作者的广泛关注^[24]. 近年来, 有机铋配合物的合成及其在有机合成中的应用已取得了长足的发展^[25,26]. 同时也存在一些问题, 如碳-铋键稳定性差, 在空气中不能长久放置; 活性低, 催化效果差等. 这些问题在一定程度上限制了有机铋配合物在有机合成中的发展. 有文献报道, 将三氟甲基磺酸根引入到金属原子上, 从而在一定程度上增强配合物的活性, 但其在空气中不稳定, 容易潮解^[27]. Otera 课题组^[28,29]发现长链的全氟辛基磺酸基团可以与金属离子结合形成对空气和水稳定的有机金属配合物, 该配合物可以作为高效的路易斯酸催化剂. 在本课题组^[30~32]前期的工作中, 我们将长碳氟链的阴离子引入到了茂金属配合物中, 制备了一系列耐水抗氧型的茂金属路易斯酸配合物. 该类配合物具有较强的 Lewis 酸性, 在很多有机合成反应中具有很好的催化活性. 在此基础上, 本文设计并合成了三苯基铋全氟辛基磺酸盐, 并将其应用于催化胺类与环氧化合物的开环反应中. 系统考察其催化效果, 探究不同反应条件如溶剂、温度、催化剂用量对产率的影响.

1 结果与讨论

三苯基二氯化铋与全氟辛基磺酸银在无水的二氯甲烷中, 室温下避光反应. 反应结束后加入正己烷, 过夜冷却结晶, 抽滤得白色晶片状固体三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**) (Scheme 1). 目标化合物 **1** 通过核磁共振(¹H NMR, ¹⁹F NMR)和 ESI-MS 进行确证. 但是由于长碳氟链的无序, 没有获得相应的单晶结构. 同时, 利用 Hammett(哈密特)指示剂法对三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**)的酸度进行检测, 其酸度为 $3.3 \leq H_0 \leq 4.8$ (H_0 为 Hammett 酸强度函数), 说明该配合物具有较强的路易斯酸性. 另外, 通过热重分析对其热稳定性进行测试, 发现其在 180 °C 以下具有较好的稳定性.



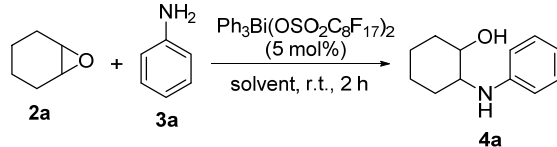
图式 1 三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**)的合成

Scheme 1 The synthesis of triphenylbismuth bisperfluorotanesulfonates (**1**)

以苯胺(0.5 mmol)与环氧环己烷(0.5 mmol)的开环反应作为模型反应, 5 mol%的配合物 **1** 存在下, 室温条件下, 考察溶剂对反应产率的影响, 结果见表 1.

表 1 不同溶剂对开环反应的影响^a

Table 1 The influence of solvent on the ring opening reaction



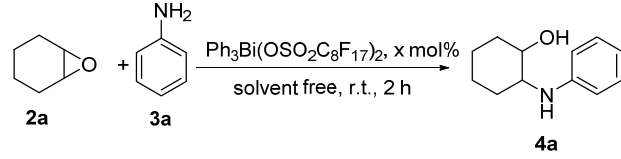
Solvent	Free	THF	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂	Hexane	DMF
Yield ^b /%	90	73	63	63	Trace	67

^a Reaction conditions: aniline (0.5 mmol), cyclohexane oxide (0.5 mmol), catalyst **1** (5 mol%), r.t.; ^b Isolated yields.

由表 1 可知, 室温条件下, 不加入任何溶剂时, 反应产率最高. 这可能是因为催化剂在原料中的溶解性较好, 催化剂浓度较高, 从而使得反应产率最高. 溶剂的加入降低了反应物和催化剂的浓度, 使得反应产率降低, 且使用易挥发的溶剂对环境不太友好. 温度对反应的速率和产率具有一定的影响, 反应在无溶剂、室温条件下反应 2 h, 得到 90%的目标产物, 反应温度的升高加速副产物的生成.

表 2 1 的用量对开环反应的影响^a

Table 2 The influence of the amount of **1** on the ring opening reaction



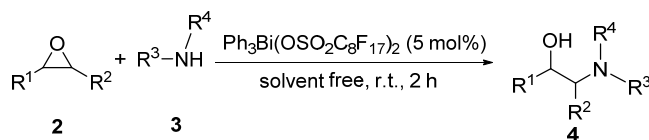
1/mol%	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Yield ^b /%	0	57	65	79	84	90	91

^a Aniline (0.5 mmol), cyclohexane oxide (0.5 mmol), r.t.; ^b Isolated yields.

在室温和无溶剂条件下, 考察三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**)的用量对模型反应的影响, 结果见表 2. 从表 2 可知, 无催化剂的存在下该反应不能进行, 随着催化剂用量的加大, 产率也相应提高. 当催化剂用量为 5 mol% 时, 产率达到 90%, 继续增加催化剂用量, 产率没有明显增加.

在最优化条件下, 系统考察各种芳胺与不同环氧化合物的反应情况, 结果见表 3. 由表 3 可知, 三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**)对芳胺与环氧化合物的反应具有很好的催化效果. 通过不同的环氧化合物与不同的芳胺反应, 合成了一系列的 β -氨基醇类化合物. 芳胺上的取代基对反应产率具有一定的影响, 当芳胺上的取代基为给电子基时, 反应获得较高的产率(Entries 2~4, 表 3), 当芳胺上的取代基为吸电子基时, 反应产率降低(Entries 5, 6, 表 3). 可能是因为芳基上的给电子基增大了芳胺上氮原子电子云密度, 使其亲核性增强, 从而产率较高, 而芳基上的吸电子基使得芳胺的亲核性减弱, 产率降

表 3 β -氨基醇的合成^a
Table 3 The synthesis of β -amino alcohols



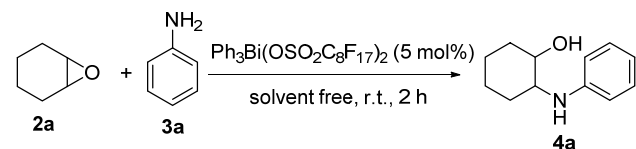
Entry	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Compd.	Yield ^b /%(Conv. ^c /%)
1	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂		Ph	H	4a	90 (99)
2	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂		<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	4b	91 (99)
3	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂		<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	4c	87 (95)
4	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂		<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	4d	85 (95)
5	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂		<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	4e	83 (95)
6	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂		<i>o</i> -FC ₆ H ₄	H	4f	82 (93)
7	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂		2,5-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₄	H	4g	84 (94)
8	CH ₃	H	Ph	H	4h	79 (90)
9	CH ₃ CH ₂	H	Ph	H	4i	78 (90)
10	CH ₃ CH ₂	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	4j	83 (92)
11	CH ₃ CH ₂	H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	4k	82 (92)
12	CH ₃ CH ₂	H	Ph	CH ₃	4l	74 (88)

^a Arylamine (0.5 mmol), epoxide (0.5 mmol), catalyst **1** (5%mmol), solvent free, r.t.; ^b Isolated yields; ^c Conversion efficiency.

低。芳胺上的取代基的空间位阻对反应具有一定的影响, 当取代基为间位或二取代时, 反应产率降低(Entries 4 和 7, 表 3)。环氧丙烷和环氧丁烷与芳基伯胺反应也有较好的收率(Entry 8~11, 表 3)。但环氧丁烷与仲胺的反应, 产率较低(Entry 12, 表 3)。

室温条件下, 三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**)的用量为 5 mol%, 反应时间为 2 h, 以苯胺和环氧环己烷的反应为模型, 考察催化剂 **1** 的重复利用情况, 结果见表 4。由于催化剂 **1** 在弱极性溶剂溶解度较小, 反应结束后, 向反应液中加入乙醚, 过滤得到催化剂 **1**, 继续用于催化反应。

表 4 催化剂的重复利用情况^a
Table 4 The recycle use of catalyst



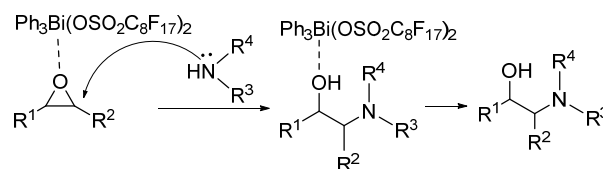
Number of uses	1	2	3	4	5
Yield ^b /%	90	89	86	83	75

^a Aniline (0.5 mmol), cyclohexane oxide (0.5 mmol), catalyst **1** (5 mol%), solvent free, r.t.; ^b Isolated yields.

由表 4 可知, 当催化剂 **1** 重复利用 4 次后, 反应产率没有明显降低, 说明该催化剂的重复利用性很好。

三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**)催化芳胺与环氧化合物反应可能机理如 Scheme 2 所示。

环氧化合物中的氧与催化剂中的铋原子配位, 使得相邻碳上带有正电性。胺中的氮原子上的孤对电子进攻带正电的碳, 得到目标产物。



图式 2 可能反应机理

Scheme 2 Possible reaction mechanism

2 结论

本文设计并合成了一种耐水、抗氧型的三苯基铋全氟辛基磺酸盐路易斯酸催化剂, 该催化剂对芳胺与环氧化合物的开环反应具有较好的催化效果。该方法具有条件温和, 操作简便, 不使用任何挥发性的有机溶剂, 对环境友好, 催化剂可以多次重复利用等优点, 为 β -氨基醇的制备提供了一种简单有效的方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 与 ¹³C NMR(以 CDCl₃ 作溶剂, TMS 为内标)用 BRUKER AC-P400 型仪测定, 质谱由 VG Auto Spec-300 仪测定, 环氧化合物、胺等原料均从 Aldric 公司购买, CH₂Cl₂ 用氢化钙常温搅拌过夜后常压蒸出, 硅胶为青岛海洋化工厂产品。

3.2 实验方法

3.2.1 三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**)的合成

将 0.255 g (0.5 mmol) Ph₃BiCl₂ 溶解在 10 mL 无水二氯甲烷中, 向其加入 0.607 g (1.0 mmol) C₈F₁₇SO₂OAg,

室温下避光反应 3 h. 过滤, 向滤液中滴加干燥正己烷至出现浑浊, 放置于冰箱中, 过夜冷却结晶, 抽滤得白色晶片状固体三苯基铋全氟辛基磺酸盐 $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{-C}_8\text{F}_{17})_2$ (**1**)^[33], 白色固体. m.p. 158~160 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.14 (d, $J=8.0$ Hz, 6H), 7.90 (t, $J=7.4$ Hz, 6H), 7.72 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -80.73~-80.80 (t, 3F), -112.84 (s, 2F), -120.63 (s, 2F), -121.63~-121.89 (d, 6F), -122.72 (s, 2F), -126.12 (s, 2F).

3.2.2 化合物 **4a**~**4h** 的合成

向 10 mL 反应管中依次加入环氧化合物 0.5 mmol, 胺 0.5 mmol, 全氟辛基磺酸铋催化剂 0.025 mmol, 室温下反应, TLC 检测, 反应完成后, 加入适量乙醚, 静止过滤, 回收催化剂. 滤液收集旋干, 经柱层析分离, 得到目标产物 **4a**~**4h**.

2-苯胺基-1-环己醇(**4a**): 白色固体. m.p. 58~60 °C (文献值^[13] 58~59 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.20~7.15 (m, 2H), 6.76~6.70 (m, 3H), 3.37~3.31 (m, 1H), 3.16~3.10 (m, 1H), 2.83 (br s, 1H), 2.12~2.09 (m, 2H), 1.79~1.68 (m, 2H), 1.43~1.24 (m, 3H), 1.09~0.98 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.44, 129.15, 122.87, 115.43, 74.56, 60.38, 33.23, 31.54, 24.95, 24.24.

2-(4-甲基苯氨基)环己醇(**4b**)^[34]: 粘稠液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.99 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.64 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.78 (s, 1H), 3.36~3.30 (m, 1H), 3.11~3.05 (m, 1H), 2.57 (br s, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.12~2.09 (m, 2H), 1.78~1.69 (m, 2H), 1.40~1.26 (m, 3H), 1.07~0.97 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.39, 129.83, 127.88, 114.84, 74.54, 60.77, 33.11, 31.59, 25.10, 24.30, 20.38.

2-(4-甲氧基苯氨基)环己醇(**4c**): 白色固体. m.p. 56~57 °C (文献值^[13] 58~59 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.79~6.73 (m, 2H), 6.70~6.64 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.36~3.30 (m, 1H), 3.03~2.97 (m, 1H), 2.52 (br s, 1H), 2.15~2.08 (m, 2H), 1.78~1.70 (m, 2H), 1.43~1.26 (m, 3H), 1.09~0.98 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.05, 141.48, 116.50, 114.90, 74.42, 61.81, 55.77, 33.11, 31.53, 25.11, 24.30.

2-(2-甲基苯氨基)环己醇(**4d**)^[13]: 粘稠液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.14~7.06 (m, 2H), 6.79 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.70 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 3.46~3.40 (m, 1H), 3.24~3.18 (m, 1H), 2.74 (br s, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.13 (s, 1H), 1.81~1.72 (m, 2H), 1.47~1.26 (m, 4H), 1.12~1.02 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.69, 130.45, 127.18, 123.14, 117.93, 111.64, 74.65,

59.91, 33.23, 31.88, 25.06, 24.31, 17.70.

2-(4-氯苯氨基)环己醇(**4e**): 白色固体. m.p. 99~102 °C (文献值^[13] 102~104 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.56 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.31~3.25 (m, 1H), 3.04~2.98 (m, 1H), 2.55 (br s, 1H), 2.06~2.00 (m, 2H), 1.72~1.64 (m, 2H), 1.37~1.18 (m, 4H), 1.03~0.93 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.43, 129.15, 122.85, 115.43, 74.55, 60.36, 33.22, 31.53, 24.96, 24.24.

2-(4-氟苯氨基)环己醇(**4f**)^[35]: 粘稠液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.99~6.95 (m, 2H), 6.86 (t, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.68~6.63 (m, 1H), 3.45~3.39 (m, 1H), 3.18~3.12 (m, 1H), 2.71 (br s, 1H), 2.14~2.04 (m, 2H), 1.79~1.72 (m, 2H), 1.43~1.24 (m, 3H), 1.15~1.06 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 化合物含氟, 碳谱有裂分) δ : 153.49, 136.12, 124.62, 124.59, 117.69, 117.62, 114.82, 114.64, 113.85, 74.54, 59.92, 33.14, 31.69, 25.01, 24.22.

2-(4-(2,5-二甲氧基)苯氨基)环己醇(**4g**)^[36]: 粘稠液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.69 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 6.39 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 6.22~6.19 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.46~3.40 (m, 1H), 3.15~3.09 (m, 1H), 2.74 (br s, 1H), 2.15~2.09 (m, 2H), 1.78~1.72 (m, 2H), 1.43~1.26 (m, 4H), 1.13~1.04 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.69, 142.14, 138.64, 110.29, 99.76, 99.44, 74.46, 59.59, 56.00, 55.55, 33.11, 31.47, 25.02, 24.24; MS m/z : 251.2 (M^+); HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ 251.1524, found 251.1516.

1-苯氨基-2-丙醇(**4h**)^[34]: 粘稠液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.18 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 6.73 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.04~3.99 (m, 1H), 3.25~3.17 (m, 1H), 3.02~2.97 (m, 1H), 1.26 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.24, 129.32, 117.95, 113.28, 66.46, 51.74, 20.84.

1-(苯氨基)-2-丁醇(**4i**)^[37]: 粘稠液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.75 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.78~3.76 (m, 1H), 3.28~3.25 (m, 1H), 3.07~2.98 (m, 3H), 1.61~1.52 (m, 2H), 1.01 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 147.87, 129.35, 118.34, 113.66, 71.62, 50.24, 27.96, 9.97.

1-(对甲苯氨基)-2-丁醇(**4j**)^[37]: 粘稠液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.99 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.58 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.77~3.71 (m, 1H), 3.25~3.22 (m, 1H), 2.99~2.94 (m, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.58~1.51 (m, 2H), 1.00 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ :

146.05, 129.79, 127.20, 113.55, 71.72, 50.37, 27.96, 20.40, 10.00.

1-((4-甲氧基苯基)氨基)-2-丁醇(**4k**)^[37]: 粘稠液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.79 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.63 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.75 (s, 4H), 3.24~3.20 (m, 1H), 2.98~2.93 (m, 1H), 1.60~1.52 (m, 2H), 1.01 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.52, 142.46, 114.90, 114.80, 71.72, 55.81, 51.05, 27.97, 9.99.

1-(甲基(苯基)氨基)-2-丁醇(**4l**)^[37]: 粘稠液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.24 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.82 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.76 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.85 (s, 1H), 3.26~3.23 (m, 2H), 2.96 (s, 3H), 2.19 (s, 1H), 1.56~1.50 (m, 2H), 1.03 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 150.55, 129.18, 117.53, 113.45, 70.61, 60.30, 39.29, 27.43, 10.02.

辅助材料(Supporting Information) 三苯基铋全氟辛基磺酸盐(**1**)的 ¹H NMR、¹⁹F NMR 和 MS (ESI)谱以及所合成目标化合物的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Métro, T.-X.; Appenzeller, J.; Pardo, D. G.; Cossy, J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3509.
- [2] Métro, T.-X.; Pardo, D. G.; Cossy, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6556.
- [3] Tan, W.; Zhao, B.-X.; Sha, L.; Jiao, P.-F.; Wan, M.-S.; Su, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 1011 (in Chinese). (谭伟, 赵宝祥, 沙磊, 焦培福, 万茂生, 苏磊, 有机化学, **2005**, *25*, 1011.)
- [4] Job, G. E.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3703.
- [5] Tanaka, Y.; Taniguchi, N.; Uemura, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 835.
- [6] Liu, W.-M.; Wang, P.-A.; Zhang, S.-Y.; Jiang, R. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 518 (in Chinese). (柳文敏, 王平安, 张生勇, 姜茹, 有机化学, **2006**, *26*, 518.)
- [7] Pan, S. Q.; Zhang, C. H.; Li, Y.; Yan, S. J.; Lin, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 193 (in Chinese). (潘圣强, 张从海, 李烨, 严胜骄, 林军, 有机化学, **2011**, *31*, 193.)
- [8] Yang, F. F.; Gu, X. F.; Yang, L.; Gao, Y. H.; Lu, H. F. *Fine Chem.* **2013**, *30*, 956 (in Chinese). (杨飞飞, 顾晓峰, 杨林, 高玉华, 陆鸿飞, 精细化工, **2013**, *30*, 956.)
- [9] Reddy, L. R.; Reddy, M. A.; Bhanumathi, N.; Rao, K. R. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 221.
- [10] Ollevier, T.; Lavie-Compain, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7891.
- [11] Thirupathaiah, A.; Ramanna, S.; Rao, G. V. *Orient. J. Chem.* **2009**, *25*, 165.
- [12] Chakraborti, A. K.; Kondaskar, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8315.
- [13] Swamy, N. R.; Goud, T. V.; Reddy, S. M.; Krishnaiah, P.; Venkateswarlu, Y. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 727.
- [14] Singh, M. C.; Peddinti, R. K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7354.
- [15] Pachón, L. D.; Gamez, P.; Brussel, J. J. M.; Reedijk, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6025.
- [16] Kamal, A.; Prasad, B. R.; Reddy, A. M.; Khan, M. N. A. *Catal. Lett.* **2007**, *8*, 1876.
- [17] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Basak, A. K.; Venkat Narsaiah, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1047.
- [18] Azizi, N.; Saidi, M. R. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 888.
- [19] Kureshy, R. I.; Singh, S.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Suresh, E.; Jasra, R. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *264*, 162.
- [20] Sreedhar, B.; Radhika, P.; Neelima, B.; Hebalkar, N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *272*, 159.
- [21] Bordoloi, A.; Hwang, Y. K.; Hwang, J.-S.; Halligudi, S. B. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1398.
- [22] Danafar, H.; Yadollahi, B. *Catal. Comm.* **2009**, *10*, 842.
- [23] Heravi, M. M.; Bakhtiari, K.; Alinejhad, H.; Saeedi, M.; Malakooti, R. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 269.
- [24] Yin, S. F.; Maruyama, J.; Yamashita, T.; Shimada, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6590.
- [25] De, S. K.; Gibbs, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8345.
- [26] Thirupathaiah, A.; Rao, G. V. *Indian J. Chem.* **2008**, *47B*, 1762.
- [27] Hollis, T. K.; Robison, N. P.; Bosnich, B. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6423.
- [28] Li, X. S.; Kurita, A.; Man-E, S.; Orita, A.; Otera, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2567.
- [29] An, D. L.; Peng, Z. H.; Orita, A.; Kurita, A.; Man-e, S.; Ohkubo, K.; Li, X. S.; Fukuzumi, S.; Otera, J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1642.
- [30] Qiu, R. H.; Xu, X. H.; Peng, L. F.; Zhao, Y. L.; Li, N. B.; Yin, S. F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6172.
- [31] Li, N. B.; Wang, J. Y.; Zhang, X. H.; Qiu, R. H.; Wang, X.; Chen, J. Y.; Yin, S. F.; Xu, X. H. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11696.
- [32] Zhang, X. H.; Qiu, R. H.; Zhou, C. C.; Yu, J. X.; Li, N. B.; Yin, S. F.; Xu, X. H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1011.
- [33] Placzek, A. T.; Donelson, J. L.; Trivedi, R.; Gibbs, R. A.; De, S. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 9029.
- [34] Wang, P. H.; Wang, J. Y.; Au, C.-T.; Qiu, R. H.; Xu, X. H.; Yin, S. F. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1302.
- [35] Simona, B.; Francesco, F.; Ferdinando, P.; Luigi, V. *Synlett* **2007**, 2683.
- [36] Qiu, R. H.; Wang, P. H.; Wang, J. Y.; Zhu, L. Z.; Yin, S. F.; Xu, X. H. *CN 105131041*, **2015**.
- [37] Danafar, H.; Yadollahi, B. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 842.

(Li, L.; Lu, Z.)