全氟烷基磺酰氟活化羧酸和 1,3-二羰基化合物之间一步 O-酰基化反应

严兆华^{*,a} 王彦梅^a 金红爱^a 艾城美^a 田伟生^{*,b}^(a) 南昌大学化学学院 南昌 330031^(b) 中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032

摘要 碱性介质中, 羧酸在全氟烷基磺酰氟活化下与 1,3-二酮化合物和 β -酮酸酯能发生一步 O-酰基化反应, 以中等到良好的产率生成相应的烯醇酯产物。

关键词 全氟烷基磺酰氟; 1,3-二羰基化合物; 羧酸; 烯醇酯

One-Step Enol Esterification of 1,3-Dicarbonyls with Carboxylic Acids Activated by Perfluoroalkanosulfonyl Fluoride

Yan, Zhaohua^{*,a} Wang, Yanmei^a Jin, Hong'ai^a Ai, Chengmei^a Tian, Weisheng^{*,b}^(a) College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031^(b) Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032

Abstract O-Acylation of 1,3-dicarbonyl compounds provides enol esters which act as precursors for the synthesis of chiral alcohols, natural products, heterocycles and functional materials. Perfluoroalkanosulfonyl fluoride (R_fSO_2F) is a class of excellent hydroxyl-activating reagent, and has been extensively developed and used in the formation of C—F, C—O, C—N and C—S bonds in organic synthesis. In this work one-step O-acylation of 1,3-dicarbonyl compounds (1,3-diketones and β -ketonic esters) with carboxylic acids activated by R_fSO_2F in alkaline media was disclosed, and the corresponding O-acylation products (enol esters) were generated in moderate to good yields. The optimized reaction conditions are as follows: 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (DBU) as base, CH_2Cl_2 as solvent, $n-C_4F_9SO_2F$ as activating reagent, room temperature for 30 min and the molar ratio of $n(1,3\text{-dicarbonyls}) : n(RCOOH) : n(R_fSO_2F) : n(DBU)$ being 1.0 : 1.0 : 1.0 : 4.0. A novel reagent for one-step O-acylation of 1,3-dicarbonyl compounds with carboxylic acids was developed. The application of R_fSO_2F in organic synthesis was further expanded.

Keywords perfluoroalkanosulfonyl fluoride; 1,3-dicarbonyl compound; carboxylic acids; enol ester

烯醇酯是一类重要的有机原料, 可广泛地应用于手性醇化合物^[1]和多种高分子材料^[2]的制备中。传统的烯醇酯化反应需要事先将羧酸预活化而转化为酰氯等活性高的化合物, 导致具有反应步骤增多和需要使用腐蚀性强的氯化试剂等缺点。羧酸具有来源丰富、性质稳定、价格便宜和毒性低等优点, 因此 1,3-二羰基化合物和羧酸之间直接的 O-酰基化反应显然更具有优越性。多种缩合试剂可以用于促进 1,3-二羰基化合物和羧酸之间的直接 O-酰基化反应, 如 N,N' -二环己基碳二亚胺(DCC)和 1-羟基苯并三氮唑等, 遗憾的是这些传统缩合试剂具有价格贵, 易致皮肤过敏和腐蚀性强等缺点。近些年来, 已有多篇文献报道了金属试剂可以有效地应用于烯醇

酯的合成中^[3], 然而金属试剂的使用不可避免会给产物带来金属残留的问题。由此可见, 更有效且反应条件更温和的烯醇酯的合成方法的开发仍有必要。

全氟(或多氟)烷基磺酰氟(以 R_fSO_2F 表示, 如 $n-C_4F_9SO_2F$, $n-C_8F_{17}SO_2F$ 和 $HCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 等)是一类高效的羟基活化试剂。作为一类非天然的资源化学品, 工业上它们主要被应用于制备高性能的表面活性剂全氟烷基磺酸盐 $R_fSO_3^-M^+$ 。 R_fSO_2F 和芳香酚或酮的反应可生成性质稳定的全氟(或多氟)烷基磺酸酯, 已被广泛地应用于多种偶联反应中^[4]。 R_fSO_2F 与伯醇或仲醇之间的反应常生成单氟代产物, 即用于 C—F 键的构建中^[5]。自 20 世纪 50 年代以来, 中国科学院上海有机化学

* Corresponding authors. E-mail: yanzh@ncu.edu.cn; wstian@sioc.ac.cn

Received January 10, 2019; revised March 24, 2019; published online April 9, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21362022).

国家自然科学基金(No. 21362022)资助项目。

研究所的老前辈黄维垣和陈庆云等研究小组对全氟(或多氟)烷基磺酰氟在有机合成化学中的应用作了许多开创性的研究工作. 在此基础上, 近年来, 我们课题组扩展了它在有机合成化学中的使用范围, 并成功地将其应用于 C—O^[6], C—N 和 C—S^[7]键的构建中. 我们的实验结果发现 R_fSO₂F 可以被扩展用于活化羧酸^[8]、醛^[9]和酮^[10]中的羟基而发生酯化、酰胺化和贝克曼重排等反应. 最近我们还报道了全氟烷基磺酰氟应用于活化二苯基膦氧和醇之间的 Arthen-Todd-like 反应生成了相应的膦酸酯化合物^[11]. 前文中我们已经报道了全氟烷基磺酰氟可以应用于活化苄醇化合物和 1,3-二羰基化合物之间发生一步 C-或 O-苄基化反应^[12]. 作为课题研究的深入, 我们继续报道在碱性介质中, 全氟烷基磺酰氟可应用于活化羧酸并和 1,3-二羰基化合物发生一步 O-酰基化反应, 从而以中等到良好的产率生成相应的 O-酰基化产物烯醇酯(Scheme 1).

图式 1 全氟烷基磺酰氟应用于活化羧酸和 1,3-二羰基化合物之间一步 O-酰基化反应

Scheme 1 One-step O-acylation of 1,3-dicarbonyls with carboxylic acids activated by perfluoroalkanesulfonyl fluoride

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

在先前工作中, 通过全氟烷基磺酰氟诱导苄醇化合物和 1,3-二羰基化合物之间的一步 C-或 O-苄基化反应^[12], 考察了 1,3-二羰基化合物底物的适用范围. 结果发现只有分子中活泼氢酸性更强的 1,3-二酮和 3-酮酸酯这两类 1,3-二羰基化合物可以应用于该反应, 而分子中活泼氢酸性更弱的丙二酸二乙酯和 3-酮酰胺这两类 1,3-二羰基化合物都不能应用于该烷基化反应中. 考察了全氟烷基磺酰氟应用于活化羧酸和 1,3-二羰基化合物之间一步 O-酰基化反应时, 也获得了相似的结果. 因此接下来的反应只考察 1,3-二酮和 3-酮酸酯与多种羧酸之间的 O-酰基化反应.

首先以 2,4-戊二酮(1a)和对甲基苯甲酸(2a)之间的 O-酰基化为模型反应, 对反应条件进行了优化, 实验结果见表 1. 优化溶剂、碱和反应温度时, 先将各组分之间的摩尔配比 $n(1a) : n(2a) : n(n-C_4F_9SO_2F) : n(base)$ 固定为 2.0 : 1.0 : 1.0 : 2.5. 首先在室温下以 DBU 为碱, 对溶剂进行了优化. 从表 1 的结果可见, 使用二氯甲烷或乙腈作溶剂且反应时间为 30 min 时, 产物 3a 产率最高, 均为 45%(表 1, Entries 1~6). 接下来以 CH₂Cl₂ 为溶剂和

室温下, 考察了碱的影响. 使用 Cs₂CO₃、K₂CO₃ 和 NaH 作碱时, 都没有生成 3a; 使用较弱的有机碱三乙胺时, 3a 的产率仅为 35%(表 1, Entries 7~10). 由此可见碱性较强的有机碱 DBU 的结果最好. 我们还考察了温度对反应的影响. 以 DBU 为碱, 溶剂为 CH₂Cl₂, 结果发现, 当反应在较低的温度(0 °C)和较高的温度(回流状态下)下进行, 3a 的产率都较低, 仅为 30%和 10%(表 1, Entries 11, 12). 进一步的实验发现, 当反应时间延长到 1 h 时, 反应体系中杂质点增多, 产物 3a 的产率降低到 30%. 最后, 我们还对体系各组分之间的摩尔配比进行了考察, 并发现当 $n(1a) : n(2a) : n(n-C_4F_9SO_2F) : n(DBU)$ 为 1.0 : 1.0 : 1.0 : 4.0 时, 产物 3a 产率进一步提高到 55%. 综上所述, 最优化的实验条件是: 溶剂为 CH₂Cl₂, 碱为 DBU, $n(1a) : n(2a) : n(n-C_4F_9SO_2F) : n(DBU)$ 为 1.0 : 1.0 : 1.0 : 4.0, 反应温度为室温, 反应时间为 30 min.

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions for O-acylation of 1a with 2a

Entry ^a	Solvent	Temp./°C	Base	Time/min	Yield ^b /%
1	CH ₃ CN	25	DBU	30	45
2	CHCl ₃	25	DBU	30	20
3	THF	25	DBU	30	10
4	PhMe	25	DBU	30	15
5	CH ₃ COCH ₃	25	DBU	30	5
6	CH ₂ Cl ₂	25	DBU	30	45
7	CH ₂ Cl ₂	25	NaH	30	0
8	CH ₂ Cl ₂	25	K ₂ CO ₃	30	0
9	CH ₂ Cl ₂	25	Cs ₂ CO ₃	30	0
10	CH ₂ Cl ₂	25	Et ₃ N	30	35
11	CH ₂ Cl ₂	0	DBU	30	30
12	CH ₂ Cl ₂	Reflux	DBU	30	10
13	CH ₂ Cl ₂	25	DBU	60	30
14 ^c	CH ₂ Cl ₂	25	DBU	30	55

^a The molar ratio of $n(1a) : n(2a) : n(n-C_4F_9SO_2F) : n(DBU)$ is 2.0 : 1.0 : 1.0 : 2.5; ^b isolated yield; ^c the molar ratio of $n(1a) : n(2a) : n(n-C_4F_9SO_2F) : n(DBU)$ is 1.0 : 1.0 : 1.0 : 4.0.

1.2 羧酸和 1,3-二羰基化合物底物适用范围的考察

为了考察全氟烷基磺酰氟存在下不同羧酸和 1,3-二羰基化合物之间一步 O-烯醇酯化反应的适用范围和反应情况, 我们继续试验了多种羧酸和另外三个 1,3-二羰基化合物(1,3-环己二酮、乙酰乙酸乙酯和三氟乙酰乙酸乙酯)之间的 O-酰基化反应, 实验结果列于表 2 中.

表 2 羧酸和 1,3-二羰基化合物底物适用范围的考察
Table 2 Application scope of carboxylic acids and 1,3-dicarbonyls

Entry ^a	Product	Yield ^b /%	Entry ^a	Product	Yield ^b /%
1		55	9		50
2		59	10		63
3		58	11		68
4		50	12		58
5		56	13		73
6		55	14		75
7		41	15		79
8		48	16		71

^a All the reactions were run with **1** (1.0 mmol), **2** (1.0 mmol), *n*-C₄F₉SO₂F (1.0 mmol), and DBU (4.0 mmol) in CH₂Cl₂ at 25 °C for 30 min; ^b isolated yield.

从表 2 的实验结果可见, 所考察的多种羧酸与 1,3-二羰基化合物之间的反应都顺利地生成了相应的 *O*-酰基化产物 **3**。值得说明的是, 从核磁氢谱和碳谱可以看出, 所有得到的烯醇酯产物 **3** 都是单一化合物, 即都为反式烯酯化合物 **3a~3i**。分子中活泼氢酸性较弱的 1,3-二羰基化合物(乙酰乙酸乙酯和三氟乙酰乙酸乙酯)和羧酸之间的反应仅以 41%~50% 较低的产率生成了酰基化产物(表 2, Entries 7~9), 而分子中活泼氢酸性较强的 1,3-二羰基化合物(2,4-戊二酮和 1,3-环己二酮)与羧酸之间的 *O*-酰基化反应都以 50%~79% 较高的产率生成了相应的烯醇酯产物, 其中, 1,3-环己二酮的效果比 2,4-戊

二酮的效果要好(表 2, Entries 1~6, 10~16)。羧酸的结构对反应的影响不大, 脂肪酸和芳香羧酸都适用于该类反应。芳香环上取代基的性质对芳香羧酸和 1,3-二羰基化合物之间的反应影响也不大。由此可见, 该类 *O*-酰基化反应对羧酸具有很广的适用范围。

1.3 反应机理推测

推测的反应机理如 Scheme 2 所示(以 **1a** 和 **2** 之间的 *O*-酰基化反应为例)。

羧酸 **2** 首先在有机碱 DBU 作用下和全氟烷基磺酰氟试剂反应生成活泼的中间体 **A**。同时体系中共存的 1,3-二羰基化合物 **1a** 在碱 DBU 作用下, 可生成碳负离

子物种 **B** 和氧负离子物种 **C**. **B** 和 **C** 之间的平衡更倾向于 **C**. 接着物种 **C** 进攻 **A**, 即得到 *O*-酰基化产物 **3**.

图式 2 推测的反应机理
Scheme 2 Proposed mechanism

2 结论

总之, 在有机碱 DBU 存在下, 全氟烷基磺酰氟试剂能活化羧酸与 1,3-二酮化合物和 β -酮酸酯这两种 1,3-二羰基化合物发生一步 *O*-酰基化反应, 以中等到较好的产率生成相应的 *O*-酰基化产物烯醇酯, 从而为 1,3-二羰基化合物的一步 *O*-酰基化反应提供一种新的试剂. 该反应虽然产物产率中等, 但具有条件温和的优点. 在碱性介质中进行是该反应的另一个特色. 实验结果进一步扩展了全氟烷基磺酰氟试剂在有机合成化学中的应用价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所使用的全氟烷基磺酰氟试剂 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ 从江西国化实业有限公司购买, 含量 99%以上. 所有的羧酸底物、1,3-二羰基化合物底物、各种碱和各种溶剂都购自上海国药集团化学试剂有限公司, 均未经任何处理就直接使用. 柱层析用的吸附剂为青岛海洋化工厂生产的硅胶 H (10~40 μm , 200~300 目), 洗脱剂为不同体积比例的石油醚(沸点为 60~90 $^{\circ}\text{C}$) 和乙酸乙酯的混合溶剂.

AVANCE 400 MHz 型核磁共振仪(TMS 作内标, CDCl_3 作溶剂, 瑞士 Bruker 公司); Esquire 3000 高分辨质谱仪(美国 Bruker Daltonics 公司).

3.2 实验过程

3.2.1 全氟烷基磺酰氟活化羧酸和 1,3-二羰基化合物之间一步 *O*-酰基化反应

室温下, 将对甲基苯甲酸 **2a** (136 mg, 1.0 mmol) 和 DBU (304 mg, 2.0 mmol) 溶解于 CH_2Cl_2 (2 mL) 中, 搅拌反应 30 min. 然后用针筒于 5 min 内慢慢滴入全氟正丁基磺酰氟的 CH_2Cl_2 溶液(300 mg, 1.0 mmol. 溶于 0.5 mL CH_2Cl_2 中), 继续同温搅拌反应 10 h. 加入溶有 2,4-戊二

酮 **1a** (100 mg, 1.0 mmol) 和 DBU (300 mg, 2.0 mmol) 的 CH_2Cl_2 溶液(1 mL CH_2Cl_2). 继续在室温下搅拌反应 30 min (或经 TLC 跟踪反应进程). 将反应液直接减压旋蒸浓缩除去低沸点组分, 所得残留液经硅胶柱层析纯化[洗脱剂: $V(\text{石油醚}): V(\text{乙酸乙酯})=50:1$]后得 120 mg 产物 **3a**, 产率为 55%. 化合物 **3b**~**3p** 按此法合成.

(反)-4-对甲基苯甲酰氧基戊-3-烯-2-酮(**3a**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.25 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 6.20 (s, 1H, $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}$), 2.42 (s, 3H, ArCH₃), 2.41 (s, 3H, COCH_3), 2.23 (s, 3H, $=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 195.70, 163.49, 158.33, 144.76, 130.22, 129.37, 126.17, 117.63, 30.94, 21.73, 21.48; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 219.1021, found 219.1016.

(反)-4-对甲氧基苯甲酰氧基戊-3-烯-2-酮(**3b**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.07 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 6.97 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 5.86 (s, 1H, $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}$), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.15 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 195.86, 164.10, 163.16, 158.49, 132.36, 121.20, 117.69, 113.97, 55.53, 30.96, 21.53; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 257.0790, found 257.0798.

(反)-4-对氯苯甲酰氧基戊-3-烯-2-酮(**3c**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.45 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 5.93 (s, 1H, $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}$), 2.17 (s, 3H, CH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.22, 167.52, 162.66, 132.74, 132.64, 116.64, 115.96, 115.74, 32.10, 18.60; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 261.0294, found 261.0291.

(反)-2-萘甲酰氧基戊-3-烯-2-酮(**3d**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.63 (s, 1H, ArH), 8.04 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.95 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.89 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.87 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.60 (dd, $J=8.0, 8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.55 (dd, $J=8.0, 8.0$ Hz, 2H, ArH), 6.27 (s, 1H, $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}$), 2.48 (s, 3H, CH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.46, 164.16, 163.07, 135.88, 132.38, 131.98, 129.45, 128.83, 128.49, 127.83, 126.96, 126.19, 125.15, 116.66, 32.22, 18.78; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 277.0841, found 277.0833.

(反)-4-对氟苯甲酰氧基戊-3-烯-2-酮(**3e**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.07 (dd, $J=10.0, 8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.14 (dd, $J=8.0, 8.0$ Hz, 2H, ArH), 6.20 (s, 1H, $\text{MeCOCH}=\text{C}$), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 3H, CH_3);

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.30, 167.51, 163.96 (q, $J_{\text{F-C}}^1=752.00$ Hz), 162.70, 132.83 (q, $J_{\text{F-C}}^3=37.60$ Hz), 132.70 (q, $J_{\text{F-C}}^4=33.84$ Hz), 116.65, 115.86 (q, $J_{\text{F-C}}^2=82.72$ Hz), 32.16, 18.63; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 223.0770, found 223.0771.

(反)-4-苯基丁酰氧基戊-3-烯-2-酮(**3f**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.28~7.26 (m, 5H, ArH), 6.05 (s, 1H, $\text{CH}_3\text{COCH=}$), 2.72~2.66 (m, 2H, PhCH_2), 2.46~2.42 (m, 2H, OCOCH_2), 2.29 (s, 3H, CH_3COCH), 2.20 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C=CH}$), 2.03~1.97 (m, 2H, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 197.41, 170.75, 162.56, 140.92, 128.47, 128.46, 126.15, 116.30, 34.93, 33.67, 32.13, 26.22, 18.60; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 269.1154, found 269.1161.

(反)-3-(4-对甲氧苯甲酰氧基)丁-2-烯酸乙酯(**3g**): 淡黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 6.92 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 5.77 (s, 1H, EtOCOCH=), 4.16 (q, $J=8.0$ Hz, 2H, COOCH_2), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 2.43 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C(O)=}$), 1.26 (t, $J=8.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 161.30, 159.56, 159.27, 158.83, 127.45, 116.47, 109.08, 105.39, 55.38, 50.73, 13.53, 9.46; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Na}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 287.0895, found 287.0893.

(反)-4,4,4-三氟-3-(2-萘甲酰氧基)-丁-2-烯酸乙酯(**3h**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.73 (s, 1H, ArH), 8.11 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.98 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.90 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.64 (dd, $J=8.0$, 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.57 (dd, $J=8.0$, 8.0 Hz, 2H, ArH), 6.49 (s, 1H, EtOCOCH=), 4.14 (q, $J=8.0$ Hz, 2H, OCH_2), 1.12 (t, $J=8.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 162.35, 162.00, 145.16 (q, $J_{\text{F-C}}^2=139.97$ Hz), 136.13, 132.76, 132.38, 129.59, 129.07, 128.65, 127.83, 127.00, 125.33, 124.84, 123.20, 119.09 (q, $J_{\text{F-C}}^1=1028.73$ Hz), 113.75 (q, $J_{\text{F-C}}^3=11.28$ Hz); IR (KBr) ν : 1766.85, 1731.31, 1300.43, 1204.05, 1076.53 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 339.0844, found 339.0850.

(反)-4,4,4-三氟-3-(对硝基苯乙酰氧基)-丁-2-烯酸乙酯(**3i**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.57 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.33 (s, 1H, EtOCOCH=), 4.16 (q, $J=8.0$ Hz, 2H, OCH_2), 3.29 (s, 2H, ArCH₂), 1.22 (t, $J=8.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 169.32, 147.88, 140.28, 135.09 (q, $J_{\text{F-C}}^3=22.56$ Hz), 130.51,

125.87 (q, $J_{\text{F-C}}^2=109.04$ Hz), 124.21 (q, $J_{\text{F-C}}^1=1022.72$ Hz), 124.17, 123.90, 61.58, 32.18, 14.27; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 348.0695, found 348.0688.

(反)-(3-苯基丙烯酰氧基)环己-2-烯酮(**3j**)^[13,14]: 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.78 (d, $J=16.0$ Hz, 1H, PhCH=), 7.55~7.53 (m, 2H, C_6H_5), 7.41~7.39 (m, 3H, C_6H_5), 6.47 (d, $J=16.0$ Hz, 1H, PhCH=CH), 2.62~2.59 (m, 2H, COCH_2), 2.43~2.40 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.11~2.04 (m, 2H, COCH_2CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 199.50, 169.93, 163.26, 147.26, 133.72, 131.07, 129.03, 128.38, 117.42, 116.31, 36.75, 28.42, 21.31.

3-(2,4-二甲氧基苯甲酰氧基)环己-2-烯酮(**3k**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 6.48 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 6.46 (s, 1H, ArH), 5.93 (s, 1H, COCH=), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 2.63~2.60 (m, 2H, COCH_2), 2.40~2.37 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.08~2.02 (m, 2H, COCH_2CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 199.57, 170.75, 165.43, 162.47, 161.43, 134.54, 117.47, 110.04, 105.01, 98.90, 55.95, 55.57, 36.81, 28.59, 21.40; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 277.1076, found 277.1082.

3-(2-甲氧基-4-氯苯甲酰氧基)环己-2-烯酮(**3l**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79 (d, $J=4.0$ Hz, 1H, ArH), 7.45 (dd, $J=8.0$, 4.0 Hz, 1H, ArH), 6.92 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 5.96 (s, 1H, COCH=), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 2.63~2.60 (m, 2H, COCH_2), 2.42~2.38 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.10~2.05 (m, 2H, COCH_2CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 199.32, 169.97, 160.93, 158.67, 134.53, 131.74, 125.23, 119.07, 117.86, 113.69, 56.35, 36.76, 28.37, 21.31; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 281.0581, found 281.0583.

3-(2-甲氧基苯甲酰氧基)环己-2-烯酮(**3m**)^[15]: 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.51 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 6.99~6.95 (m, 2H, ArH), 5.97 (s, 1H, COCH=), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 2.64~2.61 (m, 2H, COCH_2), 2.41~2.38 (m, 2H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.09~2.03 (m, 2H, COCH_2CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 199.47, 170.41, 162.13, 160.10, 134.95, 132.24, 120.19, 117.68, 112.22, 55.98, 36.80, 28.47, 21.36.

3-(4-甲氧基苯甲酰氧基)环己-2-烯酮(**3n**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (d, $J=8.0$

Hz, 2H, ArH), 6.91 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 5.98 (s, 1H, COCH=), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 2.64~2.61 (m, 2H, COCH₂), 2.42~2.39 (m, 2H, COCH₂CH₂CH₂), 2.10~2.04 (m, 2H, COCH₂CH₂); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 199.48, 170.35, 164.26, 162.81, 132.37, 120.78, 117.57, 113.96, 55.53, 36.77, 28.48, 21.34; HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₁₅O₄ [M+H]⁺ 247.0970, found 247.0977.

3-(正戊酰氧基)环己-2-烯酮(**3o**): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.85 (s, 1H, COCH=), 2.51~2.48 (m, 2H, COCH₂), 2.43 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, CH₂COO), 2.38~2.35 (m, 2H, COCH₂), 2.05~1.99 (m, 2H, COCH₂CH₂), 1.66~1.59 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂), 1.40~1.31 (m, 2H, CH₃CH₂), 0.90 (t, $J=8.0$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 199.52, 170.29, 169.87, 117.44, 36.68, 34.12, 28.33, 26.64, 22.05, 21.22, 13.60; HRMS (ESI) calcd for C₁₁H₁₇O₃ [M+H]⁺ 197.1178, found 197.1186.

3-(3-甲基苯甲酰氧基)环己-2-烯酮(**3p**): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.85~7.83 (m, 2H, ArH), 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.36~7.32 (m, 1H, ArH), 6.00 (s, 1H, COCH=), 2.66~2.63 (m, 2H, COCH₂), 2.44~2.39 (m, 2H, COCH₂CH₂CH₂), 2.12~2.06 (m, 2H, COCH₂CH₂); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 199.45, 170.21, 163.30, 138.57, 134.86, 130.66, 128.56, 127.34, 117.77, 36.77, 28.41, 21.33, 21.21; HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₁₅O₃ [M+H]⁺ 231.1021, found 231.1022.

辅助材料(Supporting Information) 所有产物的核磁共振谱和碳谱。这些材料可以免费从本刊网站([http://sioc-](http://sioc-journal.cn/)

[journal.cn/](http://sioc-journal.cn/))上下载。

References

- [1] Wang, Z.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 447 (in Chinese).
(王志惠, 张振锋, 刘燕刚, 张万斌, 有机化学, **2016**, *36*, 447.)
- [2] Arakawa, H.; Aresta, M.; Armor, J. N.; Barteau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Gibson, D. H.; Goddard, W. A.; Goodman, D. W.; Keller, J.; Kubas, G. J.; Kung, H. H.; Lyons, J. E.; Manzer, L. E.; Marks, T. J.; Morokuma, K.; Nicholas, K. M.; Periana, R.; Que, L.; Rostrup-Nielsen, J.; Sachtler, B. R.; Tumas, W. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953.
- [3] (a) Yoo, W.-J.; Li, C.-J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6266.
(b) Rout, S. K.; Guin, S.; Banerjee, A.; Khatun, N.; Gogoi, A.; Patel, B. K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4106.
(c) Dupuy, S.; Gasperini, D.; Nolan, S. P. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6918.
- [4] Rottlander, M.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2038.
- [5] Vorbruggen, H. *Synthesis* **2008**, 1165.
- [6] Yan, Z.; Wang, J.; Tian, W. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9383.
- [7] Yan, Z.; Guan, C.; Yu, Z.; Tian, W. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5788.
- [8] Yan, Z.; Tian, W.; Zeng, F.; Dai, Y. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2727.
- [9] Yan, Z.-H.; Tian, H.; Zhao, D.-D.; Jin, H.-A.; Tian, W.-S. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 96.
- [10] (a) Gui, J.; Wang, Y.; Tian, H.; Gao, Y.; Tian, W. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4233.
(b) Yan, Z.; Xu, Y.; Tian, W. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 7186.
- [11] Wang, W.; Jin, H.; Yan, Z.; He, M. Lin, S.; Tian, W. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3489.
- [12] Yan, Z.; Jin, H.; Yu, X.; Wang, W.; Tian, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 196 (in Chinese).
(严兆华, 金红爱, 余信权, 王汪洋, 田伟生, 有机化学, **2017**, *37*, 196.)
- [13] Shimoyama, I.; Zhang, Y. T.; Wu, G. Z.; Negishi, E. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2841.
- [14] Vellalath, S.; Van, K. N.; Romo, D. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 3647.
- [15] Tamura, Y.; Wada, A.; Okuyama, S.; Fukumori, S.; Hayashi, Y.; Gohda, N.; Kita, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *29*, 1312.

(Lu, Y.)