有机化学 DOI: 10.6023/cjoc202306014 研究论文
Chinese Journal of Organic Chemistry ARTICLE

氮杂环卡宾催化的五氟苯基硫醚的合成

夏登鹏　罗锦昀　何　林*　蔡志华　杜广芬*
(石河子大学化学化工学院　新疆石河子 832000)

摘要　利用氮杂环卡宾催化剂的强 Lewis 碱性, 发展了一种构建 C(sp^2)—S 键的有效方法. 稳定的氮杂环卡宾 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基可以对五氟苯基三甲基硅烷的C—Si键进行有效活化, 进而引发与硫代磺酸酯的亲核取代反应, 以 34%～98%的产率生成五氟苯基硫醚产物.

关键词　氮杂环卡宾; C—S 键; 五氟苯基硫醚

N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Synthesis of Pentafluorophenyl Sulfides

Xia, Dengpeng　Luo, Jinyun　He, Lin*　Cai, Zhihua　Du, Guangfen*
(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Shihezi University*, *Shihezi*, *Xinjiang 832000*)

Abstract　An efficient method for the construction of C(sp^2)—S bond has been developed. The stable *N*-heterocyclic carbene 1,3-bis(2,6-dissopropylphenyl)-imidazole-2-ylidene can activate the C—Si bond of pentafluorophenyl trimethylsilicon effectively to initiate the nucleophilic substitution reaction with thiosulfonic ester, producing pentafluorophenyl sulfide products in 34%～98% yields.

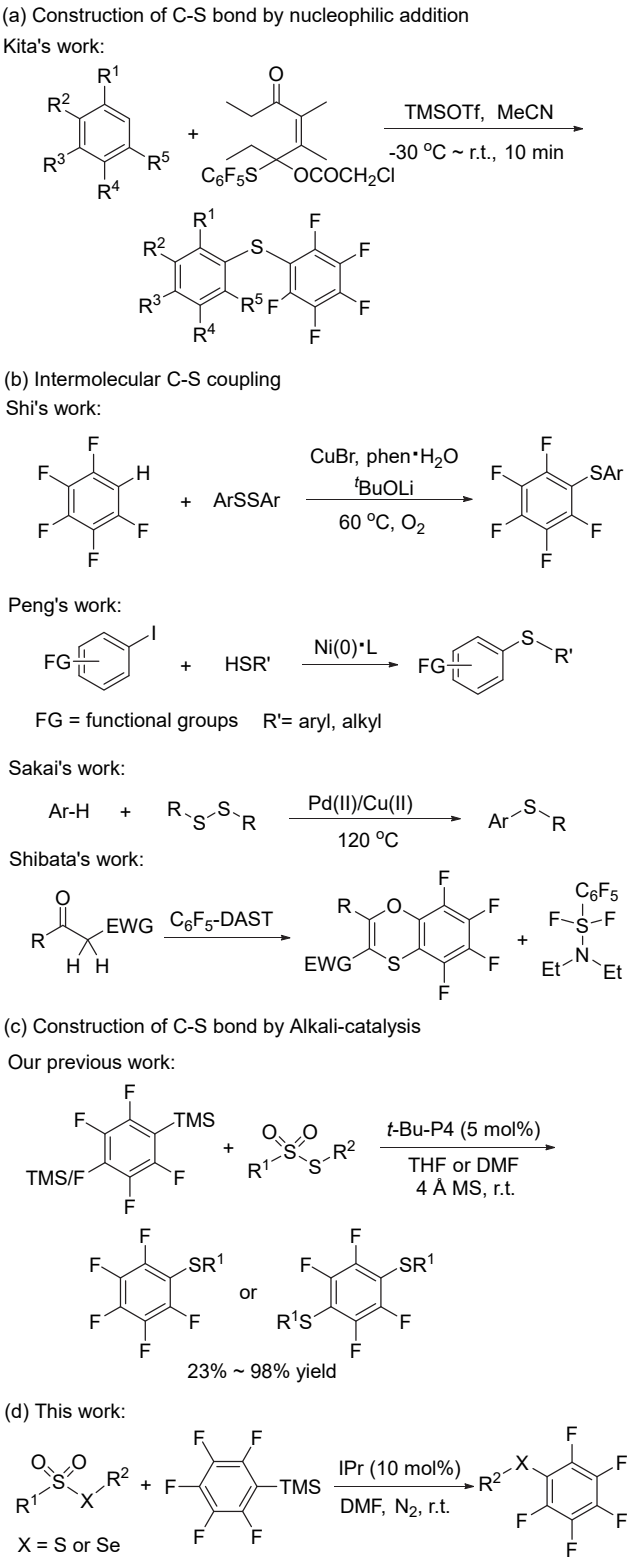
Keywords　*N*-heterocyclic carbene; C—S bond; pentafluorophenyl sulfide

碳-硫(C—S)键广泛存在于天然产物、生物活性化合物、药物以及功能材料中, 因此 C—S 键的构建一直是有机合成领域中的研究热点[1]. 在过去几十年中, 过渡金属催化的交叉偶联反应、插入反应、硫代羰基化、亲核加成反应等已经被广泛地用于 C—S 键的构建[2]. 另外, 多氟芳烃很多为重要的结构单元, 广泛存在于药物分子和聚合物中, 因此合成五氟芳基硫醚化合物在有机化学中具有重要意义[3]. 在过去的几十年里, 化学家发展了几种合成五氟苯基硫醚化合物的方法. Kita 课题组[4]在 2001 年通过 TMSOTf 催化富电子芳烃与醌单-O,S-缩醛的亚磺酰化和亲核加成反应获得了五氟苯基硫醚化合物, 但该反应需要在低温条件下进行(Scheme 1a). Shi 课题组[5]用 Cu(I)催化五氟苯与二芳基二硫醚发生交叉偶联反应(Scheme 1b), 得到相应的五氟苯基硫醚, Peng 课题组[6]用 Ni(0)催化硫醇和芳基碘化物分子间交叉偶联反应快速地合成了多种五氟苯基硫醚(Scheme 1b), Sakai 课题组[7]用 Pd(II)/Cu(II)催化二芳基二硫醚与芳烃的交叉偶联反应(Scheme 1b), 得到五氟苯基硫醚化合物. 此外, Shibata 课题组[8]通过活化的 α-亚甲基酮、环状 1,3-二酮、内酰胺和内酯与 C_6F_5-DAST 的脱酰基五氟苯基硫化反应(Scheme 1b), 得到五氟苯基环硫醚衍生物. 然而这些方法一般都需要过渡金属催化剂催化, 有的还需要高温等较为苛刻的反应条件. 我们课题组[9]前期利用膦腈碱 *t*-Bu-P_4 作为强有机 Lewis 碱催化剂, 实现了有机小分子催化下五氟苯基硅试剂与硫代磺酸酯的亲核取代反应(Scheme 1c), 制备了多种五氟苯基硫醚化合物, 但膦腈碱催化剂价格非常昂贵, 在实验室制备困难, 且该催化剂对水和空气高度敏感, 实验操作需要极其严苛的无水无氧条件. 因此, 该方法的实际应用受到了一定的限制. 鉴于 C—S 键构筑和五氟芳基硫醚化合物的重要性, 发展高效、廉价且易于操作的催化合成方法来制备五氟芳基硫醚化合物仍具有重要意义.

氮杂环卡宾(NHCs)作为一种重要的小分子有机催化剂, 在有机合成中具有广泛的应用[10]. 该催化剂可以

* Corresponding authors. E-mail: helin@shzu.edu.cn; duguangfen@shzu.edu.cn
Received June 18, 2023; revised September 12, 2023; published online October 23, 2023.
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21662029) and the International Cooperation Project of Shihezi University (No. GJHZ201801).
国家自然科学基金(No. 21662029)和石河子大学国际合作(No. GJHZ202204)资助项目.

© 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences



图式 1 多氟芳基硫醚的合成

Scheme 1 Synthesis of polyfluoroaryl sulfide

用廉价易得的化学原料来合成，在有机化学实验室中易于大规模制备. 另外，通过商品化的离子液体也可以现场生成氮杂环卡宾催化剂，例如，用碱攫取咪唑型离子液体的酸性氢质子即可生成咪唑型氮杂环卡宾催化剂. 氮杂环卡宾催化剂种类较多，有咪唑型、噻唑型、三唑型等不同的结构，催化剂易于进行结构改造修饰. 在过去的二十多年里，国内外化学家对氮杂环卡宾催化进行了深入研究，除了催化极性翻转反应[11]、环加成反应[12]、开环反应[13]、自由基反应[14]等以外，NHCs 对有机硅试剂也显示出了独特的活化特性[15]. 例如，NHCs 可高效催化有机硅试剂发生氰基化反应[16]、Mukaiyama-aldol 反应[17]、三氟甲基化反应[18]、开环反应[19]、聚合反应[20]等重要反应. 我们小组一直从事氮杂环卡宾催化研究，利用氮杂环卡宾对有机硅试剂的活化，发展了氮杂环卡宾催化的 Vinylogous Mukaiyama-aldol 反应[21]、Pudovik 反应[22]、氰甲基化反应[23]、Reformatsky 反应[24]、Vinylogous Mukaiyama/Michael 反应[25]、Peterson 烯基化反应[26]、五氟芳基化反应[27]等. 在此基础上，我们认为，通过氮杂环卡宾对五氟苯基硅试剂的有效活化，可以催化其与硫代磺酸酯的亲核取代反应，构建 C(sp^2)—S 键，发展一种经济、绿色且高效的方法合成五氟苯基硫醚(Scheme 1d). 该方法具有反应条件温和、底物结构多样、操作简便等优点，且 NHCs 催化剂前体可以盐的形式存在，易于长期保存. 下面将对这一研究工作进行详细报道.

1 结果与讨论

如表 1 所示，选择苯基硫代苯磺酸酯(**1a**)与三甲基(五氟苯基)硅试剂 **2a** 为模板底物对反应条件进行了优化.

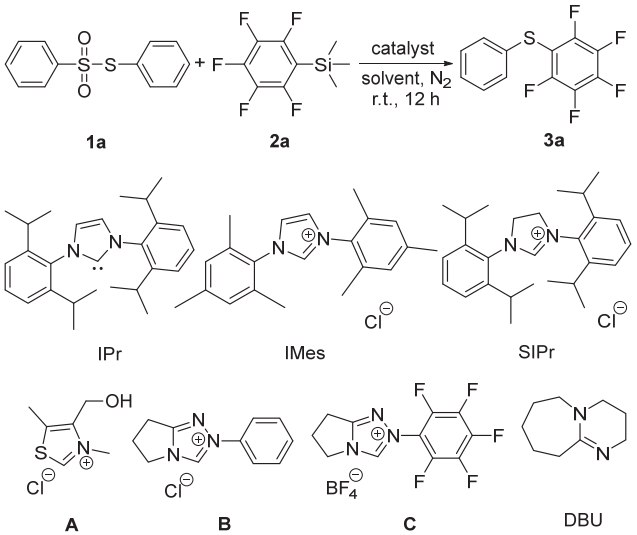
首先，以稳定的咪唑型氮杂环卡宾 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基(IPr)为催化剂对反应进行了尝试. 在 10 mol%的 IPr 催化下，以四氢呋喃为溶剂，**1a** 和 **2a** 可以在室温下顺利反应，以 81%的产率得到五氟苯基硫醚 **3a** (Entry 1). 在此基础上，对其他类型的氮杂环卡宾催化剂进行了考察，现场生成的咪唑型卡宾 IMes 可以催化反应，以 50%的产率得到目标产物(Entry 2)；而饱和咪唑盐型卡宾 SIPr 仅以 25%的产率得到目标产物(Entry 3). 噻唑型卡宾 **A** 可以中等的产率催化反应进行(Entry 4)，而当用三唑型卡宾 **B** 催化该反应时，仅得到 25%的产率(Entry 5)，进一步使用三唑型卡宾 **C** 催化反应时只以 7%的产率得到产物 **3a** (Entry 6). 推测三唑型卡宾碱性变弱，不能有效活化硅试剂，从而导致产率下降. 对 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)的催化效果进行了尝试，发现仅得到 16%的产物 **3a** (Entry 7). 以 IPr 为催化剂，对反应溶剂进行了考察(Entries 8～15). 当使用二氯甲烷作为溶剂时，只能以 3%的产率得到目标产物(Entry 8). 当使用乙二醇二甲醚(DME)作为溶剂

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

的时候, 能以 23%的产率得到目标产物(Entry 9). 进一步筛选其他的溶剂, 使用 CH_3CN、1,4-Dioxane、CH_3OH、Toluene 作溶剂时, 该反应的产率都较低(Entries 10～13). 当使用 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)作溶剂时, 能分别以 95%和 91%的产率得到目标产物 **3a** (Entries 14～15). 因此, 选用 DMF 为反应的最佳溶剂, IPr 为催化剂, 对反应的催化剂用量和底物物质的量比进行优化.

表 1 反应条件的优化 [a]

Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	Catalyst	Solvent	Yield[b]/%
1	IPr	THF	81
2[c]	IMes	THF	50
3[c]	SIPr	THF	25
4[c]	**A**	THF	52
5[c]	**B**	THF	25
6[c]	**C**	THF	7
7	DBU	THF	16
8	IPr	DCM	Trace
9	IPr	DME	23
10	IPr	CH_3CN	12
11	IPr	1,4-Dioxane	9
12	IPr	MeOH	Trace
13	IPr	Toluene	Trace
14	IPr	DMF	95
15	IPr	DMSO	91
16[d]	IPr	DMF	77
17[e]	IPr	DMF	90
18[f]	IPr	DMF	90
19[g]	IPr	DMF	47
20	—	DMF	0

[a] Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2** (0.1 mmol), catalyst (10 mol%), solvent (1.0 mL), r.t., N_2, 12 h; [b] Isolated yield; [c] DBU (12 mol%) was added; [d] **1a** (0.1 mmol), **2** (0.1 mmol); [e] **1a** (0.3 mmol), **2** (0.1 mmol); [f] IPr (5 mol%); [g] IPr (2 mol%).

当底物 *S*-苯基硫代磺酸酯和三甲基(五氟苯基)硅的物质的量比为 1∶1 和 3∶1 时, 产率均有所下降, 分别以 77%和 90%的产率得到 **3a** (Entries 16～17). 随后以 IPr 为催化剂、DMF 为溶剂、底物物质的量比为 2∶1 的条件下, 对卡宾催化剂的用量进行了优化, 发现减少或增加催化剂的用量均不能进一步提高目标产物 **3a** 的产率(Entries 18～19). 最后控制实验表明, 在没有催化剂的条件下, 不能得到目标产物(Entry 20). 因此确定了以 **1a** 和 **2a** 为反应底物的模板反应的最优条件是: 氮气氛围下, 底物物质的量比为 2∶1, 以 IPr (10 mol%)为催化剂, DMF (1.0 mL)为溶剂, 室温下反应 12 h.

在确定了最优的反应条件后, 对底物的普适性进行了研究(表 2). 首先考察了 *S*-苯基硫代磺酸酯的芳基取代基对产物的影响. 发现无论是给电子取代基(**3b**～**3e**), 还是吸电子取代基(**3f**～**3k**), 其底物都有很好的耐受性, 能够以良好至优秀的产率得到对应的目标产物. 并且, 不管取代基在苯环上的位置是邻位、间位还是对位, 其对相应的目标产物的收率没有明显影响, 均能够以良好的收率得到目标产物(**3b**～**3k**). 其次, 对多环芳族和杂芳族硫代磺酸酯也进行了研究, 其中多环芳族硫代磺酸酯参与的反应能够以优良的产率得到目标产物(**3l**～**3m**), 而杂环族硫代磺酸酯参与的反应也能够以 34%的收率得到对应的产物(**3n**). 此外, 对烷基硫代磺酸酯的普适性也进行了考察, 该底物参与的反应也能够以 52%的收率得到对应的产物(**3o**). 当使用硒代磺酸酯代替硫代磺酸酯时, 可顺利发生反应, 以 77%的收率得到对应的五氟苯基硒醚产物(**3p**).

为了进一步探究硫代磺酸酯的底物范围, 对不对称的硫代磺酸酯进行了研究(表 3). 首先对含有不同取代基的 *S*-芳基苯基磺酸酯进行了实验, 发现给电子取代基(**3d**)和吸电子取代基(**3i**, **3k**)的硫代磺酸酯均能成功地反应, 并以良好的产率得到目标产物. 另外对多环芳族和脂肪族硫代磺酸酯进行了研究, 发现均能以中等的收率得到目标产物(**3l**, **3q**). 此外, 使用 *S*-苯基硫代磺酸酯和 1,4-双(三甲基硅基)四氟苯在最优条件下反应, 也能以 43%的产率得到目标产物 1,4-双(苯硫基)-2,3,5,6-四氟苯(**3r**).

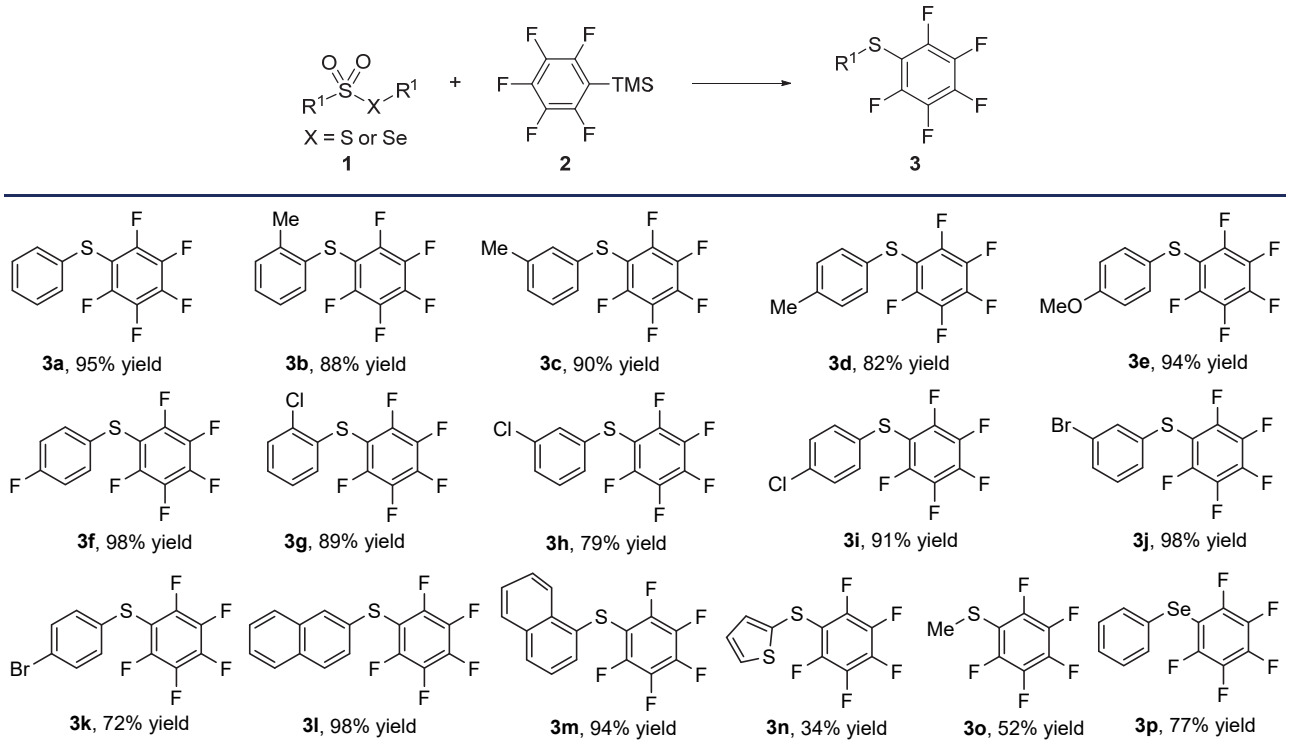
为了进一步验证该反应的实用性, 对产物 **3a** 进行了放大实验. 当使用 10 mmol 的 **1a** 与 5 mmol 的 **2** 在最优条件下反应时, 以 78%的产率得到对应的产物 **3a** (Scheme 2).

在氮杂环卡宾亲硅活化反应研究的基础上[16,18,28], 提出如下可能的催化机理(图 1): 首先, 三甲基(五氟苯基)硅烷在强 Lewis 碱 IPr 的作用下生成五氟苯基阴离子和中间体 **I**, 五氟苯基阴离子与硫代磺酸酯发生亲核取代反应生成目标产物 **3a**, 并实现催化剂的再生.

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

表 2 硫代磺酸酯的底物范围 [a]

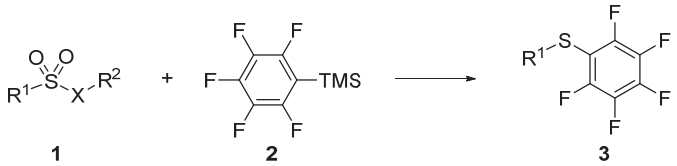
Table 2 Substrate scope of thiosulfonates

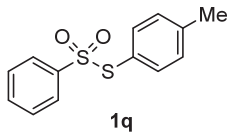
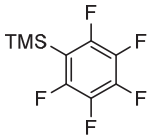
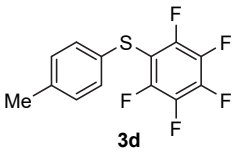
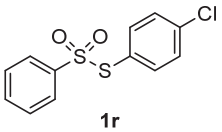
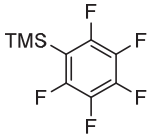
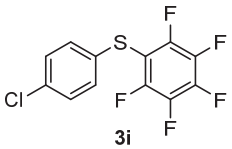
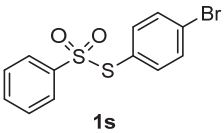
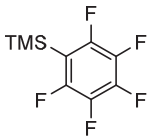
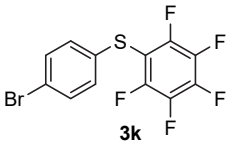


[a] Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **2** (0.1 mmol), IPr (10 mol%), DMF (1.0 mL), r.t., N_2, 12 h.

表 3 苯基硫代磺酸酯的底物范围 [a]

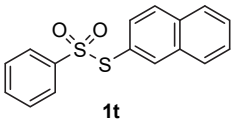
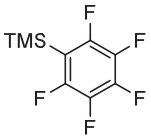
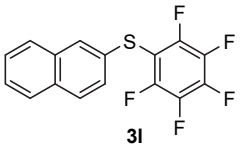
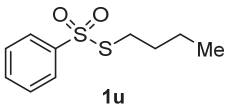
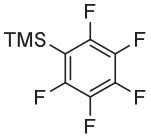
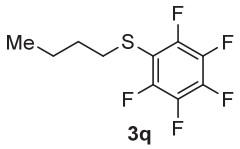
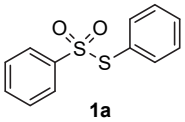
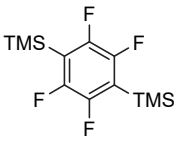
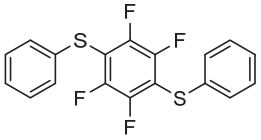
Table 3 Substrate scope of benzenesulfonothionates



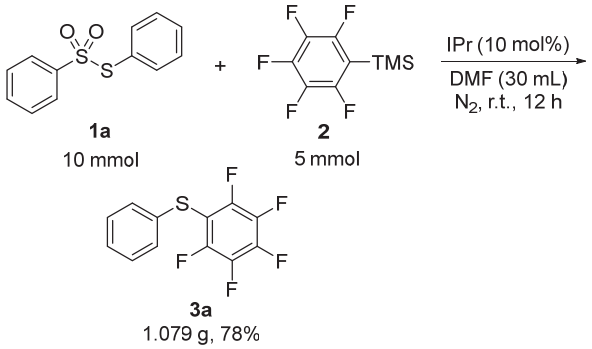
Entry	1	2	3	Yield/%
1	 1q	 2b	 3d	73
2	 1r	 2b	 3i	72
3	 1s	 2b	 3k	72

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

续表

Entry	1	2	3	Yield/%
4	 1t	 2b	 3l	61
5	 1u	 2b	 3q	43
6	 1a	 2a	 3r	43

[a] Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **2** (0.1 mmol), IPr (10 mol%), DMF (1.0 mL), r.t., N_2, 12 h.



图式 2 五氟苯基硫醚的克级合成

Scheme 2 Gram-scale synthesis of pentafluorophenyl sulfide

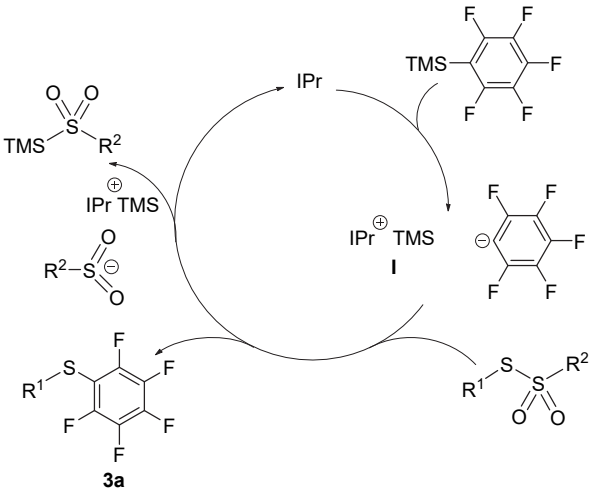


图 1 可能的反应机理

Figure 1 Possible reaction mechanism

2 结论

本文报道了一种在温和、无金属反应条件下构建碳-硫键的有效方法. 在氮杂环卡宾催化剂的作用下, 硫代磺酸酯和三甲基(五氟苯基)硅试剂发生亲核取代反应, 成功构建了C—S键, 以34%～98%的产率合成了五氟苯基硫醚和五氟苯基硒醚化合物. 该反应具有原料易得、反应条件温和、无金属催化、操作简单等优点, 为合成五氟苯基硫醚化合物提供了新方法.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点使用WRS-1B型熔点仪测定; 所有化合物的核磁共振波谱使用Bruker Avance III 400 HD型核磁共振仪($CDCl_3$为溶剂, TMS 为内标)测定. 柱色谱使用的硅胶(200～300 目)购买于烟台新诺新材料技术有限公司, 石油醚和乙酸乙酯购买于上海泰坦科技股份有限公司(General-reagent), 其他试剂购买于上海泰坦科技股份有限公司(Adamas-beta). 所有试剂均为分析纯, 反应中使用的溶剂通过标准方法干燥处理后使用.

3.2 实验方法

3.2.1 原料的合成

底物 **1a**～**1n**, **4d**, **4i**, **4k**, **4l**, **4p** 根据文献方法制备[29-30].

3.2.2 S(或 Se)-苯基五氟苯基硫醚的合成

称取底物 **1a** (50.1 mg, 0.2 mmol)和 IPr (3.9 mg, 10

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

mol%)于干燥的 10 mL 的反应管中, 抽真空换氮气(每 10 min 换一次, 共三次), 再加入 1.0 mL 超干溶剂 DMF. 随后在搅拌中加入 **2** (24.1 mg, 0.1 mmol), 室温反应 12 h (TLC 监测). 反应停止后, 使用乙酸乙酯和水对反应液进行萃取, 洗去反应液中的 DMF, 收集有机相, 用无水硫酸钠干燥, 真空浓缩, 粗品经 200～300 目硅胶柱层析(洗脱剂为沸点为 60～90 ℃的石油醚)进行分离纯化, 可得白色固体 **3a** 26.2 mg. 以相同方法合成化合物 **3a**～**3r**[9,31].

苯基(五氟苯基)硫醚(**3a**): 26.2 mg 白色固体, 产率 97%. m.p. 48～49 ℃ (Lit.[9] 48～49 ℃); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.38～7.32 (m, 2H), 7.32～7.26 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.1～148.8 (m), 146.6～146.5 (m), 143.6～143.3 (m), 141.1～140.7 (m), 139.5～139.0 (m), 136.9～136.5 (m), 133.1, 130.7, 129.6, 128.1, 109.5～108.8 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: －131.61～－131.74 (m, 2F), －151.25～－151.40 (m, 1F), －160.33～－160.51 (m, 2F).

邻甲苯基(五氟苯基)硫醚(**3b**)[9]: 25.5 mg 无色液体, 产率 88%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.23～7.14 (m, 3H), 7.13～7.07 (m, 1H), 2.47 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.9～148.6 (m), 146.4～146.1 (m), 143.3～142.8 (m), 140.9～140.3 (m), 139.3～138.9 (m), 136.8～136.3 (m), 131.1, 130.8, 128.2, 126.9, 109.3～108.6 (m), 20.5; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: －131.79～－131.91 (m, 2F), －151.75～－151.89 (m, 1F), －160.44～－160.62 (m, 2F).

间甲苯基(五氟苯基)硫醚(**3c**)[9]: 26.1 mg 无色液体, 产率 90%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.22～7.11 (m, 3H), 7.08 (m, 1H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.9～148.6 (m), 146.5～146.2 (m), 143.5～143.0 (m), 140.9～140.5 (m), 139.4, 139.3～138.8 (m), 136.8～136.3 (m), 132.6, 131.2, 129.2, 128.9, 127.7, 109.4～108.8 (m), 21.3; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: －131.63～－131.76 (m, 2F), －151.44～－151.57 (m, 1F), －160.42～－160.59 (m, 2F).

对甲苯基(五氟苯基)硫醚(**3d**): 23.8 mg 白色固体, 产率 82%. m.p. 39～40 ℃ (Lit.[9] 39～40 ℃); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.31 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.11 (d, J=8.0 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.8～148.7 (m), 146.4～146.0 (m), 143.3～142.9 (m), 140.8～140.3 (m), 139.3～138.8 (m), 138.5, 136.7～136.3 (m), 131.5, 130.2, 129.2, 110.1～109.5 (m), 21.1; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: －132.01～－132.14 (m, 2F), －151.86～－152.00 (m, 1F), －160.58～－160.75 (m, 2F).

4-甲氧基苯基(五氟苯基)硫醚(**3e**)[9]: 28.8 mg 无色液体, 产率 94%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.44 (d, J=8.8 Hz, 2H), 6.90～6.74 (m, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 160.3, 148.6～148.3, 146.2～145.9 (m), 143.2～142.8 (m), 140.6～140.2 (m), 139.2～138.8 (m), 136.7～136.2 (m), 134.7, 122.8, 115.0, 111.1～110.5 (m), 55.4; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: －132.66～－132.77 (m, 2F), －152.38～－152.52 (m, 1F), －160.75～－160.92 (m, 2F).

4-氟苯基(五氟苯基)硫醚(**3f**)[9]: 28.8 mg 无色液体, 产率 98%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.48～7.40 (m, 2H), 7.06～6.97 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 164.1, 161.6, 148.8～148.4 (m), 146.3～145.9 (m), 143.6～142.9 (m), 141.0～140.5 (m), 139.3～138.9 (m), 136.8～136.3 (m), 134.1, 134.0, 131.4, 131.3, 127.8, 116.8, 116.5, 116.4, 116.2, 109.9～109.3 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: －132.11～－132.23 (m, 2F), －151.21～－151.35 (m, 1F), －160.23～－160.40 (m, 2F).

2-氯苯基(五氟苯基)硫醚(**3g**): 27.7 mg 白色固体, 产率 89%. m.p. 54～55 ℃ (Lit.[9] 54～55 ℃); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.40 (dd, J=7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.24～7.14 (m, 2H), 7.08～7.03 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.2～148.8 (m), 146.7～146.4 (m), 144.0～143.6 (m), 139.6～139.1 (m), 137.0～136.6 (m), 134.1, 132.2, 130.4, 130.2, 128.8, 127.7, 107.6～106.9 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: －136.03～－136.17 (m, 2F), －155.40～－155.54 (m, 1F), －165.0～－165.25 (m, 2F).

3-氯苯基(五氟苯基)硫醚(**3h**)[9]: 24.6 mg 无色液体, 产率 79%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.29 (d, J=1.6 Hz, 1H), 7.25～7.18 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.0～148.7 (m), 146.5～146.2 (m), 144.0～143.5 (m), 141.4～140.9 (m), 139.4～139.0 (m), 136.9～136.4 (m), 135.2, 134.9, 130.4, 129.9, 128.3, 128.2, 108.2～107.7; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: －131.22～－131.34 (m, 2F), －150.10～－150.24 (m, 1F), －159.75～－159.92 (m, 2F).

4-氯苯基(五氟苯基)硫醚(**3i**): 28.3 mg 白色固体, 产率 91%. m.p. 45～46 ℃ (Lit.[9] 45～46 ℃); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.34～7.24 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.9～148.5 (m), 146.4～146.1 (m), 143.7～143.2 (m), 141.1～140.7 (m), 139.4～138.9 (m), 136.8～136.4 (m), 134.4, 132.2, 131.3, 129.6, 109.0～

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

108.4 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −131.63～−131.76 (m, 2F), −150.65～−150.79 (m, 1F), −159.98～−160.16 (m, 2F).

3-溴苯基(五氟苯基)硫醚(**3j**)[9]: 34.8 mg 无色液体, 产率 98%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.46 (t, J=1.6 Hz, 2H), 7.43～7.36 (m, 2H), 7.26 (d, J=7.2 Hz, 2H), 7.20～7.13 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.0～148.7 (m), 146.5～146.2 (m), 143.9～143.5 (m), 141.4～140.9 (m), 139.4～139.0 (m), 136.9～136.4 (m), 135.1, 132.7, 131.1, 130.7, 128.8, 123.2, 108.3～107.7 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −131.22～−131.34 (m, 2F), −151.11～−151.25 (m, 1F), −159.76～−159.92 (m, 2F).

4-溴苯基(五氟苯基)硫醚(**3k**): 25.6 mg 白色固体, 产率 72%. m.p. 64～65 ℃ (Lit.[9] 64～65 ℃); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.45～7.39 (m, 2H), 7.25～7.19 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.9～148.6 (m), 146.4～146.1 (m), 143.8～143.3 (m), 141.2～140.7 (m), 139.4～138.9 (m), 136.9～136.4 (m), 132.6, 132.2, 132.0, 122.4, 108.8～108.2 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −131.54～−131.66 (m, 2F), −150.53～−150.67 (m, 1F), −159.93～−160.10 (m, 2F).

萘-2-基(五氟苯基)硫醚(**3l**): 31.9 mg 白色固体, 产率 98%. m.p. 66～67 ℃ (Lit.[9] 66～67 ℃); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.86 (d, J=1.2 Hz, 1H), 7.82～7.72 (m, 3H), 7.53～7.45 (m, 2H), 7.41～7.35 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.0～148.7 (m), 146.5～146.2 (m), 143.6～143.1 (m), 141.1～140.6 (m), 139.4～138.9 (m), 136.8～136.4 (m), 133.6, 132.6, 130.0, 129.9, 129.3, 127.8, 127.7, 127.5, 127.0, 126.8, 109.3～108.8 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −131.58～−131.71 (m, 2F), −151.12～−151.27 (m, 1F), −160.21～−160.38 (m, 2F).

萘-1-基(五氟苯基)硫醚(**3m**): 30.6 mg 白色固体, 产率 94%. m.p. 81～82 ℃ (Lit.[9] 81～82 ℃); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.48 (d, J=8.8 Hz, 1H), 7.85 (t, J=8.4 Hz, 2H), 7.67 (dd, J=7.2, 0.4 Hz, 1H), 7.64～7.58 (m, 1H), 7.57～7.50 (m, 1H), 7.39 (dd, J=8.0, 7.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.9～148.6 (m), 146.5～146.1 (m), 143.2～142.8 (m), 140.7～140.2 (m), 139.3～138.8 (m), 136.8～136.3 (m), 134.2, 133.2, 132.0, 129.7, 129.3, 128.7, 127.3, 126.6, 125.6, 124.8, 109.8～109.2 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −132.77～−132.90 (m, 2F), −151.83～−151.98 (m, 1F), −160.42～−160.59 (m, 2F).

噻吩-2-(五氟苯基)硫醚(**3n**)[9]: 9.6 mg 无色液体, 产率 34%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.40 (dd, J=5.6, 1.6 Hz, 1H), 7.38～7.33 (m, 1H), 6.97 (dd, J=5.2, 3.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.6～148.3 (m), 146.1～145.8 (m), 143.7～143.2 (m), 141.2～140.7 (m), 139.2～138.7 (m), 136.7～136.2 (m), 131.5, 129.3, 127.7, 110.8～110.1 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −132.62～−132.75 (m, 2F), −151.21～−151.35 (m, 1F), −160.29～−160.45 (m, 2F).

甲基(五氟苯基)硫醚(**3o**)[9]: 11.1 mg 无色液体, 产率 52%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.48 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.5～148.2 (m), 146.1～145.7 (m), 142.5～142.1 (m), 140.0～139.5 (m), 139.2～138.7 (m), 136.7～136.2 (m), 111.3～110.7 (m), 18.1; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −133.57～−133.69 (m, 2F), −153.79～−153.93 (m, 1F), −161.26～−161.43 (m, 2F).

苯基(五氟苯基)硒醚(**3p**)[9]: 25.0 mg 无色液体, 产率 77%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.53 (d, J=6.8 Hz, 2H), 7.32～7.24 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ:148.4～148.2 (m), 146.0～145.7 (m), 143.3～143.1 (m), 140.8～140.6 (m), 138.9～138.7 (m), 133.4, 129.6, 128.6; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −125.82～−126.27 (m, 2F), −151.42～−151.72 (m, 1F), −159.80～−160.35 (m, 2F).

丁基(全氟苯基)硫醚(**3q**)[9]: 11.0 mg无色液体, 产率 43%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.88 (t, J=7.6 Hz, 2H), 1.58～1.49 (m, 2H), 1.48～1.37 (m, 2H), 0.91 (t, J=7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.0～148.6 (m), 146.5～146.2 (m), 142.6～142.2 (m), 140.2～139.7 (m), 139.2～138.7 (m), 136.7～136.2 (m), 109.8～109.1 (m), 34.7, 31.8, 21.5, 13.5; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −132.66～−132.77 (m, 2F), −153.23～−153.37 (m, 1F), −161.18～−161.33 (m, 2F).

1,4-双(苯巯基)-2,3,5,6-四氟苯(**3r**): 14.6 mg 白色固体, 产率 40%. m.p. 94～95 ℃ (Lit.[9] 94～95 ℃); ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.42～7.35 (m, 4H), 7.33～7.26 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.4～148.0 (m), 145.9～145.5 (m), 132.6, 131.0, 129.4, 128.1, 115.5～115.1 (m); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ: −132.03.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **3a**～**3r** 的 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR 和 ^{19}F NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(http://sioc-journal.cn/)上下载.

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

References

[1] Fraústo DaSilva, J. R.; Williams, R. J. P. *The Biological Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, New York, **2001**.

[2] (a) Kondo, T.; Mitsudo, T. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205.
(b) Sibiand, M.; Manyem, S. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8033.
(c) Chauhan, P.; Mahajan, S.; Enders, D. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8807.
(d) Sun, J.-W.; Fu, G.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4568.
(e) Takanori, O.; Naoya, K.; Masakatsu, S. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2012**, 51, 8551.
(f) Roggen, M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2012**, *51*, 8652.
(g) Xia, Y.; Lin, L.; Chang, F.; Fu, X.; Liu, X.; Feng, X. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2015**, *54*, 13748.
(h) Denmark, S. E.; Chi, H.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3655.
(i) Denmark, S. E.; Hartmann, E.; Kornfilt, D. J. P.; Wang, H. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1056.
(j) Kaiser, D.; Klose, I.; Oost, R.; Neuhaus, J.; Maulide, N. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8701.
(k) Otsuka, S.; Nogi, K.; Yorimitsu, H. *Top Curr. Chem*. **2018**, *376*, 13.
(l) Fan, R.; Tan, C.; Liu, Y.-G.; Wei, Y.; Zhao, X.-W.; Liu, X.-Y.; Tan, J.-J.; Yoshida, H. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 299.
(m) Zhang, S.-B.; Liu, X.; Gao, M.-Y.; Dong, Z.-B. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14933.
(n) Liu, X.; Zhang, S.-B.; Zhu, H.; Dong, Z.-B. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11703.
(o) Liu, X.; Liu, M.; Xu, W.; Zeng, M.-T.; Zhu, H.; Chang, C.-Z.; Dong, Z.-B. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5591.
(p) Liu, X.; Cao, Q.; Xu, W.; Zeng, M.-T.; Dong, Z.-B. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 5795.
(q) Hu, C.-Y.; Chen, F.-M.; Lu, G.-P.; Yi, Y.-B. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 4293.
(r) Jiang, L.-Q.; Qian, J.-L.; Yi, W.-B.; Lu, G.-P.; Cai, C.; Zhang, W. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2015**, *54*, 14965.
(s) Tang, S.-Y.; Liu, Y.; Li, L.-J.; Ren, X.-H.; Li, J.; Yang, G.-Y.; Li, H.; Yuan, B.-X. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1370.
(t) Briggs, E. L.; Tota, A.; Colella, M.; Degennaro, L.; Luisi, R.; Bull, J. A. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2019**, *58*, 14303.

[3] (a) Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210.
(b) Zahn, A.; Brotschi, C.; Leumann, C. J. *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 2125.
(c) Müller, K.; Faeh, C.; Diederich, F. *Science* **2007**, *317*, 1881.

[4] (a) Matsugi, M.; Murata, K.; Nambu, H.; Kita, Y. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1077.
(b) Matsugi, M.; Murata, K.; Gotanda, K.; Nambu, H.; Anilkumar, G.; Matsumoto, K.; Kita, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2434.

[5] Yu, C.; Zhang, C.; Shi, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1953.

[6] Xu, X.-B.; Liu, J.; Zhang, J.-J.; Wang, Y.-W.; Peng, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 550.

[7] Nishino, K.; Tsukahara, S.; Ogiwara, Y.; Sakai, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1588.

[8] (a) Saidalimu, I.; Suzuki, S.; Wang, J.; Tokunaga, E.; Shibata, N. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1012.
(b) Saidalimu, I.; Yoshioka, T.; Liang, Y.; Tokunaga, E.; Shibata, N. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8761.

[9] Luo, J.-Y.; Lin, M.-Z.; Wu, L.-F.; Cai, Z.-H.; He, L.; Du, G.-F. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 9237.

[10] (a) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606.
(b) Biju, A. I.; Kuhl, N.; Glorius, F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182.
(c) Mabatthananchai, J.; Bode, J. W. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 192.
(d) Grossmann, A.; Enders, D. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2012**, *51*, 314.
(e) lzquierdo, J.; Hutson, G. E.; Cohen, D. T.; Scheidt, K. A. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2012**, *51*, 11686.
(f) Hopkinson, N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485.
(g) Menon, R. S.; Biju, A. I.; Nair, V. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5040.
(h) Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307.
(i) Ryan, S. J.; Candish, L.; Lupton, D. W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4906.
(j) Wang, Q.-T.; Meng, W.; Feng, X.-Q.; Du, H.-F. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 918.
(k) Cui, Z.-Z.; Wang, B.-N.; Li, J.-X.; Pang, R.-L.; Kang, Y.-R.; Xiao, X.-Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2410.
(l) Li, S.-Z.; Ouyang, Z.-W.; Zou, J.-J.; Wang, D.-Y.; Xu, B.; Deng, L. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 272 (in Chinese).
(李尚钊，欧阳振武，邹俊杰，王东阳，许斌，邓亮，化学学报，**2022**, *80*, 272.)

[11] (a) Grasa, G. A.; Kissling, R. M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583.
(b) Singh, R.; Kissling, R. M.; Letellier, M. A.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 209.
(c) Grasa, G. A.; Giveli, I.; Singh, R.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2812.
(d) Kano, I.; Sasaki, K.; Maruoka, K. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1347.
(e) Nyce, G. W.; Lamboy, J. A.; Connolr, E. F.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587.
(f) Zeng, I.-Q.; Song, G.-H.; Li, C.-J. *Chem. Commun.* **2009**, *41*, 6249.
(g) Movassaghi, M.; Schmidt, M. A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453.
(h) Guo, H.; Wang, Y., Du, G.-F.; Dai, B.; He, L. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3472.

[12] (a) José Aurell, M.; Domingo, L. R.; Arnó, M.; Zaragozá, R. J. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8338.
(b) Luo, C.; Xu, X.-Y.; Xu, J.-F.; Chen, X.-K. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 9298.
(c) Shi, Q.-Q.; Wang, Y.; Wang, Y.-Y.; Qu, L.-B.; Qiao, Y.; Wei, D.-H. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2739.
(d) Mukherjee, S.; Joseph, S.; Bhunia, A.; Gonnade, R. G.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 2013.
(e) Patra, A.; James, A.; Das, T. K.; Biju, A. T. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14820.
(f) Lyngvi, E.; Bode, J. W.; Schoenebeck, F. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2346.
(g) Wu, L.-L.; Yu, B.; Li, E.-Q. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4010.
(h) Balanna, K.; Madica, K.; Mukherjee, S.; Ghosh, A.; Poisson, T.; Besset, T.; Jindal, G.; Biju, A. T. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 818.
(i) Meng, D.; Xie, Y.-X; Peng, Q.-P.; Wang, J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7635.
(j) Yong, X.-F.; Ng, E.-W.-H.; Zhen, Z.; Lin, X.-L.; Gao, W.-W.; Ho, C.-Y. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4164.
(k) Li, Y.; Zhang, Z. Q. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 7635.
(l) Song, X.; Chen, Y.-X.; Lu, F.-F.; Zhang, K.; Yu, C.-X.; Li, T.-J.; Yao, C.-S. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 1219.
(m) Qiu, Y.; Liang, Z.-Q.; Chen, K.-Q; Dai, L.; Ye, S. *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 799.
(n) Zhang, C.-L.; Wang, H.-Y.; Huang, Y.; Wang, X.-H.; Ye, S. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 7747.
(o) Zhang, Z.-F.; Gao, Z.-H.; Zhang, C.-L.; Ye, S. *Tetrahedron* **2021**, *94*, 132337.
(p) Xia, Z.-H.; Dai, L.; Gao, Z.-H.; Ye, S. *Chem. Commun*. **2020**, 56, 1525.
(q) Han, Y.-F.; Gao, Z.-H.; Zhang, C.-L.; Ye, S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8396.

[13] (a) Qiu, Y.; Dai, L.; Gao, Z.-H.; Ye, S. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, **2023**, *21*, 4750.
(b)Dai, L.; Ye, S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 986.

[14] (a) Chen, K.-Q.; Sheng, H.; Liu, Q.; Shao, P.-L.; Chen, X.-Y. *Sci. China*: *Chem.* **2021**, *64*, 7.

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

(b) Liu, K.; Schwenzer, M.; Studer, A. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 11984.
(c) Dai, L.; Ye, S. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 660.
(d) Huang, H.; Dai, Q.-S.; Leng, H.-J.; Li, Q.-Z.; Yang, S.-L.; Tao, Y.-M.; Zhang, X.; Qia, T.; Li, J.-L. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 2584.
(e) Matsuki, Y.; Ohnishi, N.; Kakeno, Y.; Takemoto, S.; Ishii, T.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3848.
(f) Lv, J.; Jin, Z.-C.; Wang, H.-L.; Chi, Y.-G.-R. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 42.
(g) Li, Q.-Z.; Zeng, R.; Han, B.; Li, J.-L. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 3238.
(h) Ishii, T.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5630.
(i) Wan, D.-H.; Yang, H.-B. *Synthesis* **2022**, *54*, 3307.
(j) Rostovskii, N. V.; Sakharov, P. A.; Novikov, M. S.; Khlebnikov, A. F.; Starova, G. L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4148.
(k) Sheng, H.; Liu, Q.; Zhang, B.-B.; Wang, Z.-X.; Chen, X.-Y. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2023**, e202305088.
(l) Sheng, H.; Liu, Q.; Su, X.-D.; Lu, Y.; Wang, Z.-X.; Chen, X.-Y. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7187.
(m) Liua, Q.; Chen, X.-Y. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2082.
(n) Xu, Y.-Y.; Dai, L.; Gao, Z.-H.; Ye, S. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 14970.
(o) Dai, L.; Xu, Y.-Y.; Xia, Z.-H.; Ye, S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8173.
(p) Dai, L.; Xia, Z.-H.; Gao, Y.-Y.; Gao, Z.-H.; Ye, S. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2019**, *58*, 18124.
(q) Wang, J.-M.; Chen, T.; Yao, C.-S.; Zhang, K. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 3325.

[15] (a) Fuchter, M. J. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 12286.
(b) He, L.; Guo, H.; Wang, Y.; Du, G.-F.; Dai, B. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 972.

[16] (a) Song, J. J.; Gallou, F.; Reeves, J. T.; Tan, Z.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1273.
(b) Fukuda, Y.; Maeda, Y.; Ishii, S.; Kondo, K.; Aoyama, T. *Synthesis* **2006**, 589.
(c) Tan, M.; Zhang, Y.; Ying, J. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1390.

[17] Nguyen K.; Lupton, D. W. *Aust. J. Chem.* **2017**, *70*, 436.

[18] (a) Song, J.-J.; Tan, Z.; Reeves, J. T.; Gallou, F.; Yee, N. K.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2193.
(b) Reddy, V.P.; Perambuduru, M.; Mehta, J. *Top Catal.* **2018**, *61*, 699.

[19] Wu, J.; Sun, X.; Ye, S.; Sun, W. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4813.

[20] (a) Raynaud, J.; Ciolino, A.; Baceiredo, A.; Destarac, M.; Bonnette, F.; Kato, T.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2008**, *47*, 5390.
(b) Raynaud, J.; Liu, N.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8853.
(c) Raynaud, J.; Liu, N.; Févre, M.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1706.
(d) Lohmeijer, B. G.; Dubois, G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Nederberg, F.; Nelson, A.; Waymouth, R. M.; Wade, C.; Hedrick, J. L. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4683.
(e) Brown, H. A.; Chang, Y. A.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18738.

[21] Du, G.-F.; He, L.; Gu, C. Z.; Dai, B. *Synlett* **2010**, *16*, 2513

[22] (a) Cai, Z. H.; Du, G. F.; He, L.; Gu, C. Z.; Dai, B. *Synthesis* **2011**, 2073.
(b) Cai, Z.-H.; Du, G.-F.; Dai, B.; He, L. *Synthesis* **2012**, *44*, 694.

[23] Fan, Y. C.; Du, G. F.; Sun, W. F.; Kang, W.; He, L. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2231.

[24] (a) Zou, X. L.; Du, G.-F.; Sun, W. F.; He, L.; Ma, X. W.; Gu, C. Z.; Dai, B. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 607.
(b) Wang, Y.; Xing, F.; Gu, C.-Z.; Li, W.-J.; He, L.; Dai, B.; Du, G.-F. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4501.

[25] Wang, Y.; Du, G.-F.; Xing, F.; Huang, K.-W.; Dai, B.; He, L. *Asian J. Org. Chem*. **2015**, *4*, 1362.

[26] Wang, Y.; Du, G.-F.; Gu, C.-Z.; Xing, F.; Dai, B.; He, L. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 472.

[27] Du, G.-F.; Xing, F.; Gu, C.-Z.; Dai, B.; He, L. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 35513.

[28] Schmidt, D.; Berthel, J. H. J.; Pietsch, S.; Radius, U. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881.

[29] Zhao, X.; Liu, T.-X.; Zhang, G. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 677.

[30] Chen, Q.; Huang, Y.; Wang, X.; Wu, J.; Yu, G. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1713

[31] Wang, J.; Li, H.-C.; Leng, T.; Liu, M.-C.; Ding, J.-C.; Huang, X.-B.; Wu, H.-Y.; Gao, W.-X.; Wu, G. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9718.

(Cheng, F.)

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences