

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 3 月 26 日 (26.03.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/056653 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 303/02 (2006.01) *C07C 313/02* (2006.01)

C07C 303/32 (2006.01) *C07C 303/22* (2006.01)

C07C 313/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/106582

(22) 国际申请日: 2018 年 9 月 19 日 (19.09.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 苏州大学张家港工业技术研究院(ZHANGJIAGANG INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市长泾路10号1, Jiangsu 215600 (CN)。苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 万小兵(WAN, Xiaobing); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。王航航(WANG, Hanghang); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司(SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路93号5楼陶海峰, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PERFLUOROALKYL SULFINATE ESTER

(54) 发明名称: 一种制备全氟烷基亚磺酸酯的方法

(57) Abstract: The present invention discloses a method for preparing a perfluoroalkyl sulfinate ester, comprising: subjecting an α -carbonyldiazo compound and sodium perfluoroalkyl sulfinate, which serve as reaction substrates, to a coupling reaction in an organic solvent in the presence of inexpensive anhydrous copper acetate as an optimal catalyst and tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as a green oxidant, to obtain the perfluoroalkyl sulfinate ester. Compared to the prior art, the present method has the advantages of a wide range of reaction substrates, a short reaction time, a high reaction yield, and mild reaction conditions, among others. The reaction does not require pre-activation of sodium perfluoroalkyl sulfinate, which can participate in the reaction directly, making reaction operations simple. The present method uses TBHP as a green oxidant and produces tert-butanol and water after reaction. Moreover, the present method avoids using a bromide or a chloride as a reaction material, and thus avoids formation of a large amount of a halide salt. Therefore, the present method is environmentally friendly and meets the requirements of contemporary green chemistry.

(57) 摘要: 本发明公开了一种制备全氟烷基亚磺酸酯的方法。以 α -羰基重氮化合物和全氟烷基亚磺酸钠为反应底物, 以廉价的无水醋酸铜为最优催化剂, 过氧叔丁醇(TBHP)为绿色氧化剂, 在有机溶剂中经过偶联反应得到全氟烷基亚磺酸酯。与现有技术相比较, 本发明方法具有以下优点: 反应底物范围广, 反应时间短, 反应产率比较高, 反应条件温和等优点。该反应不需要对全氟烷基亚磺酸钠进行预活化, 可直接参与反应, 操作比较简单; 本发明方法使用TBHP作为绿色氧化剂, 反应之后生成叔丁醇和水, 同时该方法避免使用溴代物或者氯代物为反应原料, 避免了大量的卤化盐的形成, 对环境没有危害, 符合当代绿色化学的要求。

WO 2020/056653 A1

一种制备全氟烷基亚磺酸酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备全氟烷基亚磺酸酯的方法，属于有机合成技术领域。

背景技术

[0002] 亚磺酸酯是有机合成当中一种重要的中间体，根据反应条件的不同，既可以作为亲电试剂，也可以作为亲核试剂。此外，亚磺酸酯还表现出重要的生物活性。另一方面，由于氟原子独特的性质，将含氟基团引入有机分子中将会显著的改变化合物的物理性质和化学性质，这些化合物常常应用于药物、农药、材料科学等领域。因此，对于合成具有全氟烷基基团的亚磺酸酯显得尤为重要。而通过文献调查发现，对于合成这一类骨架的亚磺酸酯鲜有报道，目前仅局限于对三氟甲基亚磺酸酯的报道。而目前这些方法都存在一些不足之处，诸如反应条件苛刻，反应时间长，产率低、底物范围窄、生成大量的卤化物副产物等缺点。例如：

[0003] (1)利用三氟甲基亚磺酸盐和醇类或者酚类物质制备三氟甲基亚磺酸酯。但是，需要利用 2,4,6-三甲基苯磺酰氯或者三氯氧磷对三氟甲基亚磺酸盐进行活化，原位生成三氟甲基亚磺酰氯。此过程生成当量的磺酸盐或氯化物等污染环境的副产物；

[0004] (2)利用三氟甲基磺酰氯与醇类物质，在当量的三甲氧基磷以及三乙胺的作用下制备三氟甲基亚磺酸酯。该过程同样经过将三氟甲基磺酰氯进行预活化，原位生成三氟甲基亚磺酰氯。此过程生成当量的氯化物等污染环境的副产物；

[0005] (3)利用三氟甲基亚磺酸银与 1-溴-3-苯基丙烷，乙腈作为溶剂，回流情况下反应 18 小时以 65%的产率得到相应的三氟甲基亚磺酸酯。反应过程中生成当量的溴化银副产物，且反应时间比较长；

[0006] (4)利用钨催化 ω -氨基烯烃分子内的氨基三氟甲基亚磺酰氧化反应，合成了具有特殊结构的三氟甲基亚磺酸酯。但是，该反应的产率比较低，底物范围比较窄，同时反应条件比较苛刻，利用了大量的酸以及叔丁氧氯。此外，反应过程中使用的氧化剂醋酸碘苯最后生成了大量的碘苯副产物。

[0007] 综上所述，目前报道的这些合成三氟甲基亚磺酸酯的方法，反应过程比较繁琐，反应条件比较苛刻，产率比较低，反应时间长以及生成大量的有害于环境的卤化盐类副产物。此外，还没有关于全氟烷基亚磺酸酯的文献报道。因此，发展一种原料来源丰富，反应活性较高、成本低、安全、环保、操作简便的方法来有效合成全氟烷基亚磺酸酯类化合物显得尤

为重要。

技术问题

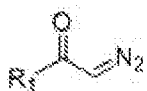
[0008] 本发明的目的是提供一种制备全氟烷基亚磺酸酯类化合物的方法，其反应原料来源丰富、反应底物普适性广，反应条件温和，反应时间短，操作简便。

技术解决方案

[0009] 为达到上述发明目的，本发明采用的技术方案是：

[0010] 一种制备全氟烷基亚磺酸酯的方法，以 α -羰基重氮化合物和全氟烷基亚磺酸钠为反应底物，以过渡金属化合物作为催化剂，过氧化物为氧化剂，在有机溶剂中，反应得到全氟烷基亚磺酸酯；

[0011] 所述 α -羰基重氮化合物的化学结构通式为：

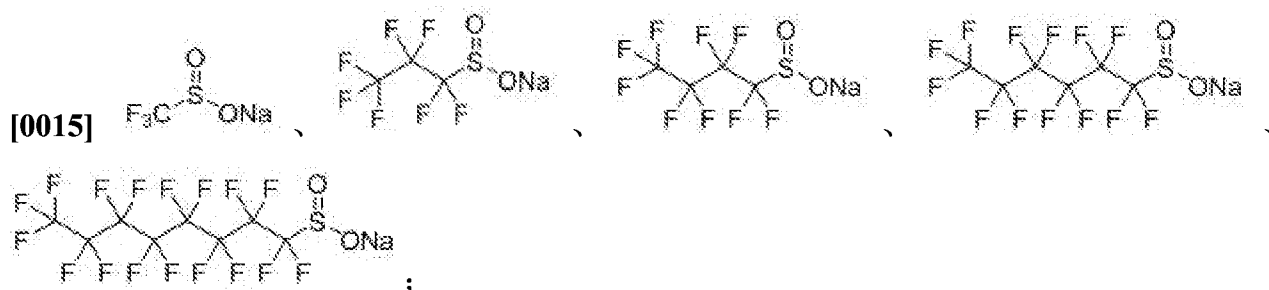


[0012] 式中， R_1 选自萘基、噻吩基、烷基、烷氧基、苯酚基，或者 R_1 的结构式如下：



[0013] 式中， R_2 选自氢、甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴、三氟甲基、羟基、乙酰氧基、对甲苯磺酰氧基；

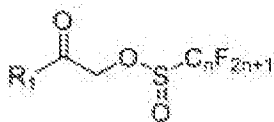
[0014] 所述全氟烷基亚磺酸钠的化学结构式如下：



[0016] 所述过渡金属化合物选自铜化合物、钴化合物、铁化合物中的一种；

[0017] 所述过氧化物为过氧化氢、过氧叔丁醇中的一种。

[0018] 本发明所述全氟烷基亚磺酸酯的化学结构式如下：



[0019] n 为 1~8，比如 1、3、4、6、8。

[0020] 上述技术方案中，所述反应的温度为 50~90℃，反应的时间为 1~6 小时；所述反应

在空气下进行；所述过渡金属化合物为铜化合物；所述有机溶剂为石油醚、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、硝基甲烷、乙腈或乙酸乙酯。

[0021] 优选的，所述反应的温度为 60℃，反应的时间为 1 小时；所述铜化合物为无水醋酸铜。

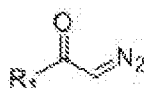
[0022] 上述技术方案中，所述催化剂用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 10%；所述氧化剂用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 4~7 倍；所述全氟烷基亚磺酸钠的用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 3 倍。所述氧化剂为过氧叔丁醇（TBHP），所述氧化剂用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 5 倍。

[0023] 上述技术方案中，反应结束后，反应体系直接用乙酸乙酯稀释，然后除去溶剂、硅胶吸附后通过柱层析即可得产物全氟烷基亚磺酸酯。

[0024] 本发明公开了过渡金属化合物作为催化剂、过氧化物为氧化剂在制备全氟烷基亚磺酸酯中的应用；所述过渡金属化合物选自铜化合物、钴化合物、铁化合物中的一种；所述过氧化物为过氧化氢、过氧叔丁醇中的一种。

[0025] 上述技术方案中，制备全氟烷基亚磺酸酯时，以 α -羰基重氮化合物和全氟烷基亚磺酸钠为反应底物，在溶剂中进行；

[0026] 所述 α -羰基重氮化合物的化学结构通式为：

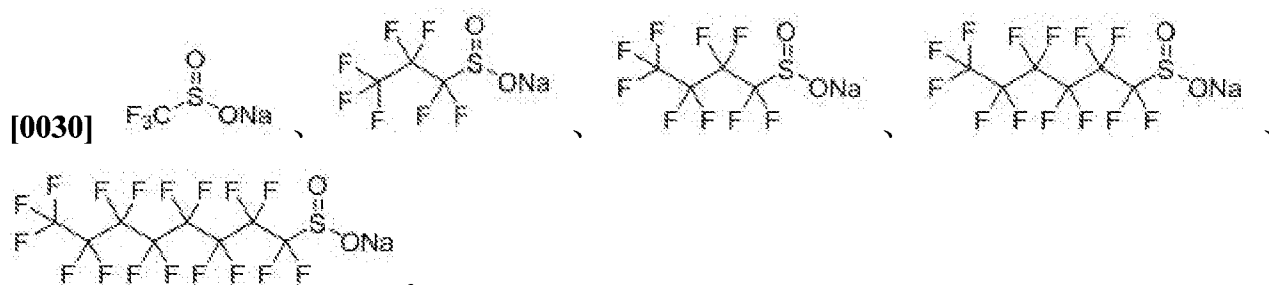


[0027] 式中， R_1 选自萘基、噻吩基、烷基、烷氧基、苯酚基，或者 R_1 的结构式如下：



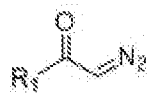
[0028] 式中， R_2 选自氢、甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴、三氟甲基、羟基、乙酰氧基、对甲苯磺酰氧基；

[0029] 所述全氟烷基亚磺酸钠的化学结构式如下：

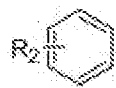


[0031] 本发明公开了 α -羰基重氮化合物和全氟烷基亚磺酸钠为反应底物在制备全氟烷基亚磺酸酯中的应用；

[0032] 所述 α -羰基重氮化合物的化学结构通式为:

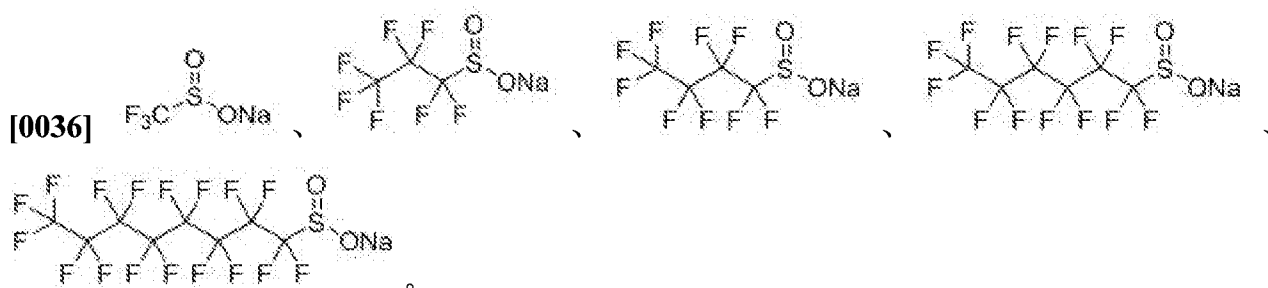


[0033] 式中, R_1 选自萘基、噻吩基、烷基、烷氧基、苯酚基, 或者 R_1 的结构式如下:



[0034] 式中, R_2 选自氢、甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴、三氟甲基、羟基、乙酰氧基、对甲苯磺酰氧基;

[0035] 所述全氟烷基亚磺酸钠的化学结构式如下:



[0037] 上述技术方案中, 制备全氟烷基亚磺酸酯时, 过渡金属化合物作为催化剂、过氧化物为氧化剂; 所述过渡金属化合物选自铜化合物、钴化合物、铁化合物中的一种; 所述过氧化物为过氧化氢、过氧叔丁醇中的一种。

[0038] 上述技术方案中, 所述催化剂用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 10%; 所述氧化剂用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 4~7 倍; 所述全氟烷基亚磺酸钠的用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 3 倍。所述氧化剂为过氧叔丁醇 (TBHP), 所述氧化剂用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 5 倍。

[0039] 本发明公开了上述制备全氟烷基亚磺酸酯的方法制备得到全氟烷基亚磺酸酯。

[0040] 本发明的反应在空气条件下进行。反应结束后, 直接加适量的乙酸乙酯对反应体系进行稀释, 然后用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 最后用乙酸乙酯和石油醚的混合溶剂进行简单的柱层析即可得产物全氟烷基亚磺酸酯。因此, 本发明还公开了根据上述方法制备得到的全氟烷基亚磺酸酯。

有益效果

[0041] 由于上述技术方案的运用, 本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0042] 1. 本发明所使用的催化剂为醋酸铜, 实现了重氮化合物与全氟烷基亚磺酸钠的偶联反应来制备全氟烷基亚磺酸酯, 与现有的技术中反应底物窄, 反应时间长, 反应产率低, 反应条件苛刻相比, 本发明具有反应底物范围广, 反应时间短, 反应产率比较高, 反应条件温和

等特点;

[0043] 2.本发明的技术不需要对全氟烷基亚磺酸钠进行预活化处理,可以直接参与反应,从而避免了操作上过于繁琐的问题,也避免了使用大量的氯化试剂。

[0044] 3.本发明的技术所使用的氧化剂为绿色氧化剂过氧叔丁醇(TBHP),其反应后所产生的副产物一般为叔丁醇和水,对环境没有危害。

[0045] 4.本发明技术使用 α -羰基重氮化合物作为反应原料,与现有的技术相比,避免使用溴代物或者氯代物作为反应原料,其反应所产生的副产物为氮气,反应过程当中避免了大量卤化盐的生成。因此,本发明技术的优点在于绿色环保,对环境无污染。

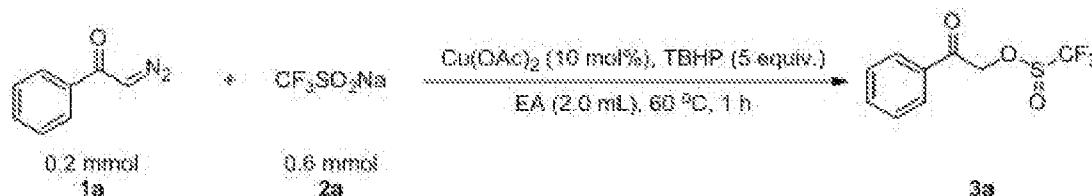
[0046] 5.本发明技术与现有技术相比,不仅可以制备三氟甲基亚磺酸酯,还可以制备全氟丙基,全氟丁基,全氟己基以及全氟辛基亚磺酸酯,拓展了这一类化合物的范围。

本发明的实施方式

[0047] 下面结合实施例对本发明作进一步描述:

[0048] 本发明的三氟甲基亚磺酸钠、催化剂、氧化剂、有机溶剂皆商业化产品,可以直接购买获得。 α -羰基重氮化合物根据结构的不同,可分别通过羧酸或者醇类、酚类物质为起始原料制备;全氟烷基亚磺酸钠可以通过相应的全氟碘代烷与连二亚硫酸钠制备获得。

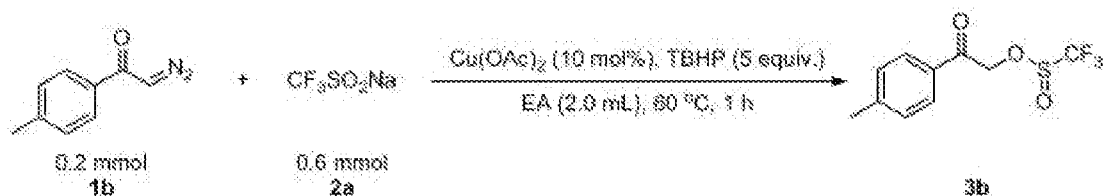
[0049] 实施例一



[0050] 在试管中一次加入 **1a**(0.2 mmol, 29.3 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μ L)。然后该体系在空气中 60℃ 条件下加热搅拌 1 小时后,直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释,用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附,通过简单的柱层析即可得产物 **3a**,收率为 75%。所制得产物的主要测试数据如下,通过分析可知,实际合成产物与理论分析一致。

[0051] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.91-7.89 (m, 2H), 7.68-7.68 (m, 1H), 7.54-7.50 (m, 2H), 5.57 (d, J = 16.8 Hz, 1H), 5.38 (d, J = 16.8 Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 191.1, 134.6, 133.1, 129.1, 127.8, 67.8. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -79.0 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 274.9960, Found: 274.9935; IR (neat, cm^{-1}): ν 2992, 2942, 1686, 1450, 1186, 953, 753, 713, 675。

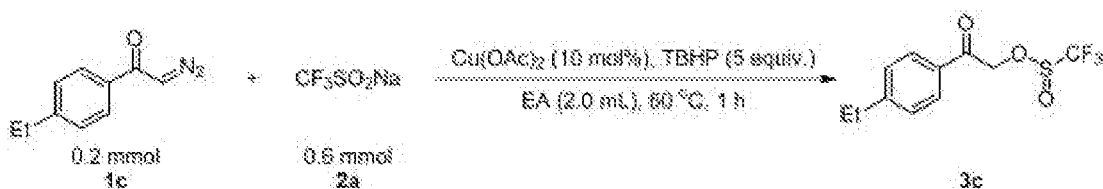
[0052] 实施例二



[0053] 在试管中一次加入 **1b**(0.2 mmol, 32.0 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3b**, 收率为 61%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0054] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.54 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H), 5.35 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H), 2.44 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.7, 145.9, 130.6, 129.8, 127.9, 67.9, 21.8. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -79.1 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{S} + \text{Na}^+$: 289.0117, Found: 289.0122; IR (neat, cm^{-1}): ν 2992, 2927, 1681, 1604, 1188, 1132, 948, 723.

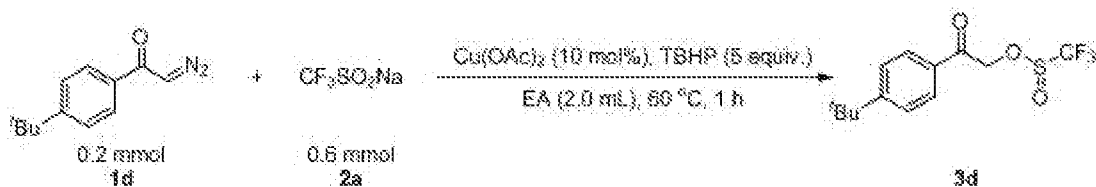
[0055] 实施例三



[0056] 在试管中一次加入 **1c**(0.2 mmol, 34.9 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3c**, 收率为 64%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0057] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.82 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 5.55 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 5.35 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 2.73 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.27 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.7, 152.0, 130.8, 128.6, 128.1, 67.8, 29.1, 15.0. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -79.0 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S} + \text{Na}^+$: 303.0273, Found: 303.0270; IR (neat, cm^{-1}): ν 2972, 2935, 2880, 1681, 1190, 952, 829, 765.

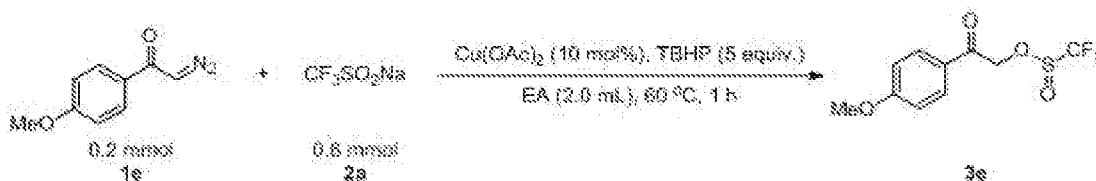
[0058] 实施例四



[0059] 在试管中一次加入 **1d**(0.2 mmol, 40.5 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), Cu(OAc)₂(0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60℃ 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3d**, 收率为 61%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0060] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 5.55 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H), 5.36 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H), 1.35 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 190.7, 158.8, 130.6, 127.8, 126.1, 67.8, 35.3, 30.9. ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -79.0 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For C₁₃H₁₅F₃O₃S+Na⁺: 331.0586, Found: 331.0582; IR (neat, cm⁻¹): ν 2986, 2928, 2870, 1684, 1187, 953, 831, 718。

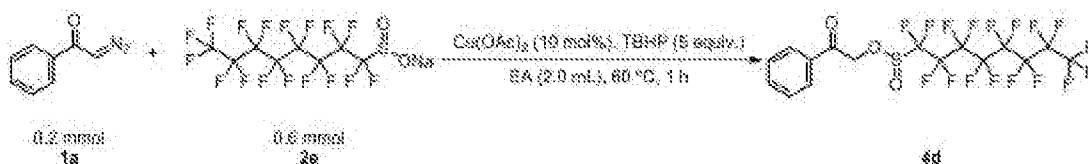
[0061] 实施例五



[0062] 在试管中一次加入 **1e**(0.2 mmol, 35.3 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), Cu(OAc)₂(0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60℃ 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3e**, 收率为 56%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0063] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.52 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 5.33 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 189.5, 164.7, 130.3, 126.0, 114.3, 67.8, 55.6. ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -79.1 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For C₁₀H₉F₃O₄S+Na⁺: 305.0066, Found: 305.0059; IR (neat, cm⁻¹): ν 2974, 2846, 1669, 1181, 1048, 837, 721, 636。

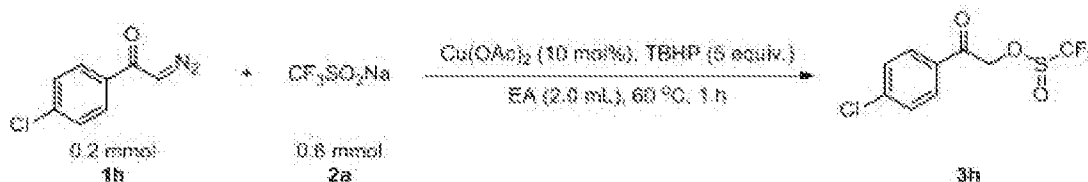
[0064] 实施例六



[0065] 在试管中一次加入 **1a**(0.2 mmol, 29.3 mg), **2e**(0.6 mmol, 303.7 mg), Cu(OAc)_2 (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60 $^\circ\text{C}$ 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **4d**, 收率为 70%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0066] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.96-7.86 (m, 2H), 7.68-7.64 (m, 1H), 7.54-7.50 (m, 2H), 5.63 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 5.34 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 191.0, 134.7, 133.2, 129.1, 127.9, 67.4, not all carbons are reported due to extensive ^{19}F splitting. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -80.8 (t, $J = 9.9$ Hz, 3F), -119.1--121.0 (m, 2F), -121.2--121.3 (m, 2F), -121.8--121.9 (m, 6F), -122.72--122.73 (m, 2F), -126.11--126.14 (m, 2F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{F}_{17}\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 624.9737, Found: 624.9721; IR (neat, cm^{-1}): ν 2957, 2923, 2853, 1690, 1199, 959, 720, 687.

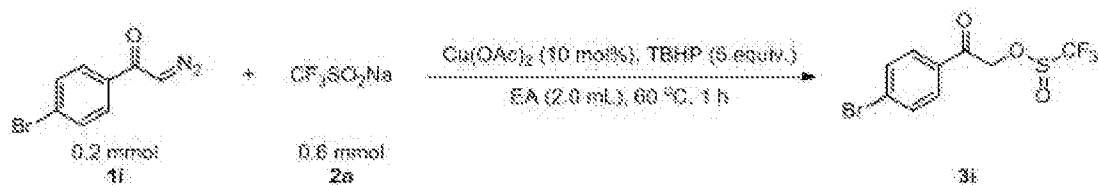
[0067] 实施例七



[0068] 在试管中一次加入 **1h**(0.2 mmol, 36.2 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), Cu(OAc)_2 (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60 $^\circ\text{C}$ 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3h**, 收率为 71%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0069] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.92-7.77 (m, 2H), 7.51-7.49 (m, 2H), 5.53 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 5.32 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.1, 141.3, 131.5, 129.5, 129.3, 67.3. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.8 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClF}_3\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 308.9570, Found: 308.9582, ; IR (neat, cm^{-1}): ν 3096, 2994, 2853, 1685, 1183, 1091, 951, 814, 703.

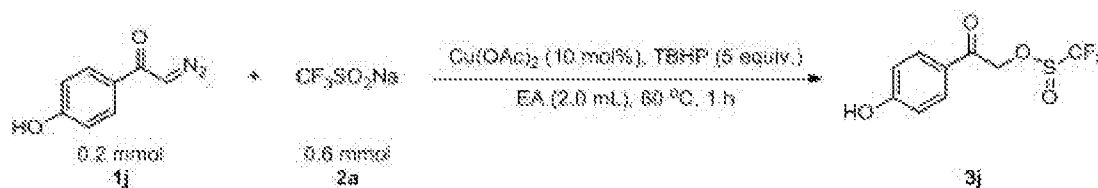
[0070] 实施例八



[0071] 在试管中一次加入 **1i**(0.2 mmol, 45.0 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3i**, 收率为 63%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0072] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.81-7.73 (m, 2H), 7.72-7.63 (m, 2H), 5.52 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H), 5.31 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.3, 132.5, 131.9, 130.1, 129.3, 67.2. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.8 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrF}_3\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 352.9065, Found: 352.9071; IR (neat, cm^{-1}): ν 3098, 2994, 2853, 1685, 1184, 1070, 951, 816, 708.

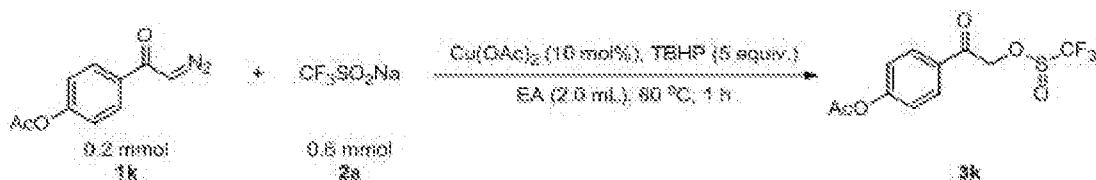
[0073] 实施例九



[0074] 在试管中一次加入 **1j**(0.2 mmol, 32.5 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3j**, 收率为 63%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0075] ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.63 (s, 1H), 7.85 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 5.94 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H), 5.80 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO) δ 191.2, 163.3, 130.8, 124.4, 115.6, 71.8. ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO) δ -79.5 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_4\text{S}+\text{Na}^+$: 290.9909, Found: 290.9901; IR (neat, cm^{-1}): ν 3383, 2993, 2851, 1677, 1172, 1054, 962, 844, 703.

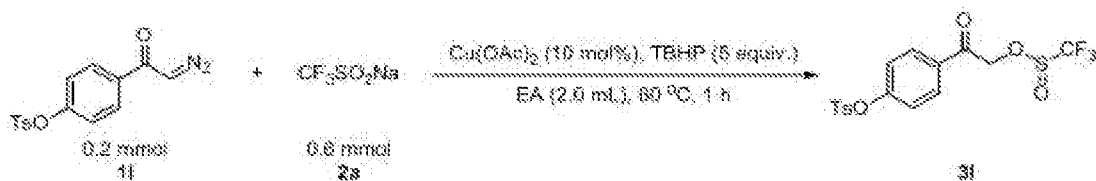
[0076] 实施例十



[0077] 在试管中一次加入 **1k**(0.2 mmol, 40.9 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3k**, 收率为 57%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0078] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.96-7.88 (m, 2H), 7.28-7.20 (m, 2H), 5.54 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.35 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 2.33 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.0, 168.6, 155.4, 130.6, 129.5, 122.4, 67.8, 21.0. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -79.0 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_5\text{S} + \text{Na}^+$: 333.0015, Found: 333.0017; IR (neat, cm^{-1}): ν 3109, 2991, 2939, 1751, 1682, 1136, 963, 705, 677.

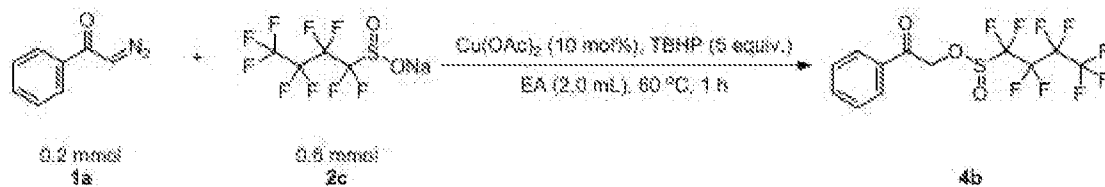
[0079] 实施例十一



[0080] 在试管中一次加入 **1l**(0.2 mmol, 63.3 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3l**, 收率为 73%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0081] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.89-7.82 (m, 2H), 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.18-7.12 (m, 2H), 5.52 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.32 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 2.46 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 189.9, 153.9, 146.0, 131.8, 131.7, 130.0, 129.7, 128.4, 123.0, 67.5, 21.7. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.9 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_6\text{S}_2 + \text{Na}^+$: 444.9998, Found: 445.0036; IR (neat, cm^{-1}): ν 3107, 3072, 2981, 2853, 1693, 1177, 1091, 861, 741, 667.

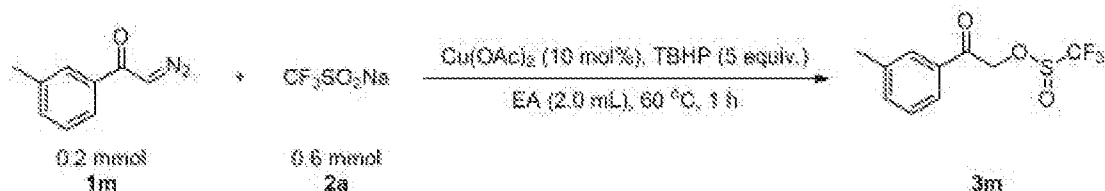
[0082] 实施例十二



[0083] 在试管中一次加入 **1a**(0.2 mmol, 29.3 mg), **2c**(0.6 mmol, 183.7 mg), Cu(OAc)₂(0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60℃ 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **4b**, 收率为 63%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0084] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95-7.85 (m, 2H), 7.68-7.64 (m, 1H), 7.54-7.50 (m, 2H), 5.63 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H), 5.34 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 191.0, 134.7, 133.2, 129.1, 127.9, 67.5, not all carbons are reported due to extensive ¹⁹F splitting. ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -80.8 (t, *J* = 9.5 Hz, 3F), -119.4--121.2 (m, 2F), -122.28--122.32 (m, 2F), -126.1--126.2 (m, 2F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For C₁₂H₇F₉O₃S+Na⁺: 424.9864, Found: 424.9869; IR (neat, cm⁻¹): ν 2930, 2854, 1688, 1226, 951, 758, 684, 676。

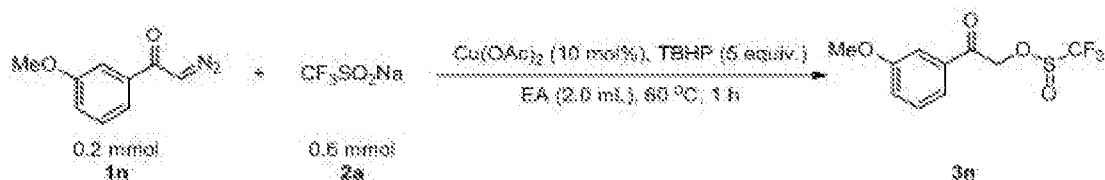
[0085] 实施例十三



[0086] 在试管中一次加入 **1m**(0.2 mmol, 32.0 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), Cu(OAc)₂(0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60℃ 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3m**, 收率为 66%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0087] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.71-7.67 (m, 2H), 7.48-7.46 (m, 1H), 7.42-7.38 (m, 1H), 5.55 (d, *J* = 16.8 Hz, 1H), 5.36 (d, *J* = 16.8 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 191.3, 139.1, 135.4, 133.1, 128.9, 128.3, 125.0, 67.9, 21.2. ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -79.0 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For C₁₀H₉F₃O₃S+Na⁺: 289.0117, Found: 289.0114; IR (neat, cm⁻¹): ν 2993, 2946, 2928, 1682, 1170, 970, 779, 708, 686。

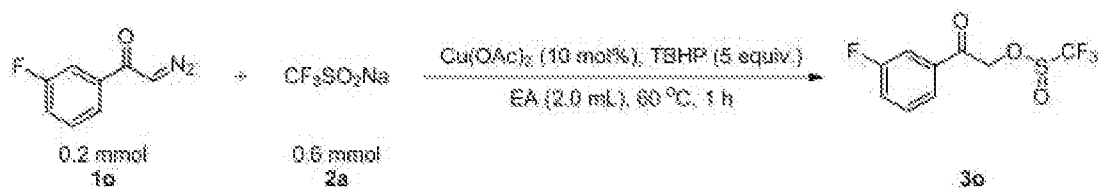
[0088] 实施例十四



[0089] 在试管中一次加入 **1n**(0.2 mmol, 35.3 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3n**, 收率为 67%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0090] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.46-7.38 (m, 3H), 7.23-7.15 (m, 1H), 5.55 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.36 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 191.0, 160.1, 134.4, 130.1, 121.2, 120.2, 112.1, 67.9, 55.5. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -79.0 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_4\text{S}+\text{Na}^+$: 305.0066, Found: 305.0080; IR (neat, cm^{-1}): ν 3026, 2995, 2840, 1681, 1469, 1172, 860, 781, 682。

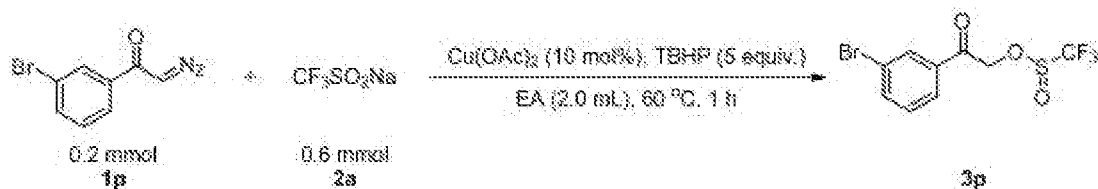
[0091] 实施例十五



[0092] 在试管中一次加入 **1o**(0.2 mmol, 32.9 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3o**, 收率为 56%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0093] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71-7.65 (m, 1H), 7.64-7.58 (m, 1H), 7.55-7.50 (m, 1H), 7.39-7.35 (m, 1H), 5.54 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.33 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.0, 162.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 249.9$ Hz), 135.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 6.5$ Hz), 131.0 (d, $J_{\text{C-F}} = 7.7$ Hz), 123.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.2$ Hz), 121.8 (d, $J_{\text{C-F}} = 21.4$ Hz), 114.8 (d, $J_{\text{C-F}} = 22.7$ Hz), 67.3. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.8 (s, 3F), -110.2 (s, 1F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_4\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 292.9866, Found: 292.9868; IR (neat, cm^{-1}): ν 3092, 2921, 2851, 1689, 1176, 1126, 977, 784。

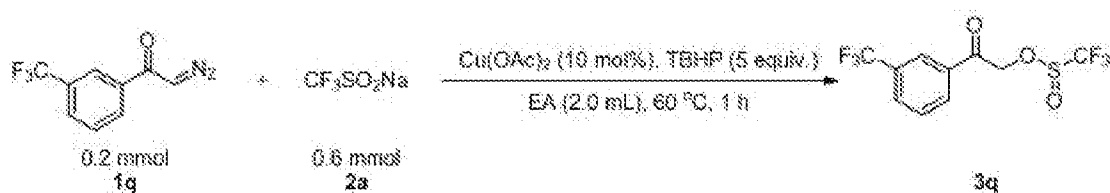
[0094] 实施例十六



[0095] 在试管中一次加入 **1p**(0.2 mmol, 32.9 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3p**, 收率为 75%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0096] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04-8.03 (m, 1H), 7.86-7.75 (m, 2H), 7.43-7.39 (m, 1H), 5.53 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.33 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.0, 137.5, 134.8, 130.9, 130.7, 126.3, 123.4, 67.3. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.8 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrF}_3\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 352.9065, Found: 352.9087; IR (neat, cm^{-1}): ν 3095, 2945, 2853, 1691, 1179, 1060, 971, 795。

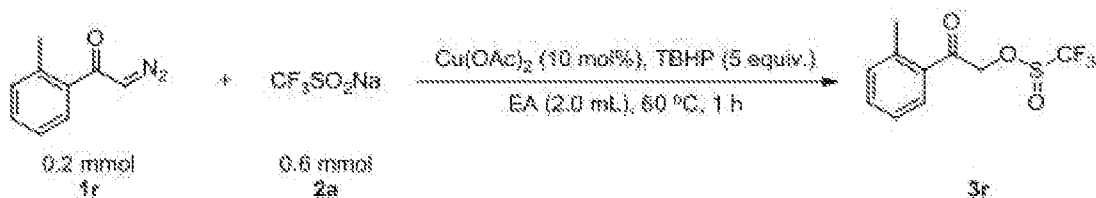
[0097] 实施例十七



[0098] 在试管中一次加入 **1q**(0.2 mmol, 42.9 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3q**, 收率为 68%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0099] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.16 (s, 1H), 8.10 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.72-7.68 (m, 1H), 5.58 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.38 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.1, 133.8, 131.9 (q, $J = 33.3$ Hz), 131.0, 130.9, 129.9, 124.8 (q, $J = 3.8$ Hz), 124.7, 67.3. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -63.0 (s, 3F), -78.8 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_6\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 342.9834, Found: 342.9839; IR (neat, cm^{-1}): ν 3082, 2988, 2943, 1690, 1129, 978, 705, 690。

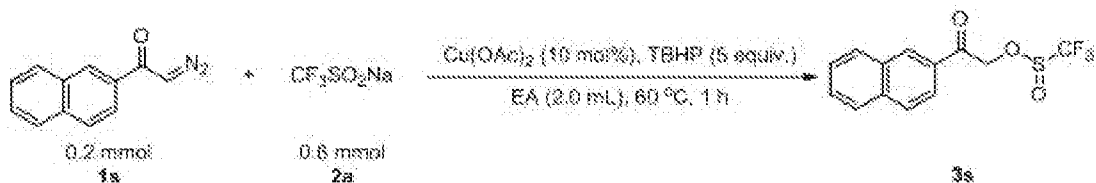
[0100] 实施例十八



[0101] 在试管中一次加入 **1r**(0.2 mmol, 32.0 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3r**, 收率为 73%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0102] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.57 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.50-7.46 (m, 1H), 7.36-7.28 (m, 2H), 5.45 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 5.24 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 2.56 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 193.8, 140.0, 133.1, 132.75, 132.66, 128.3, 126.0, 68.7, 21.4. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -79.1 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 289.0117, Found: 289.0115; IR (neat, cm^{-1}): ν 2987, 2930, 1694, 1187, 945, 757, 721, 664.

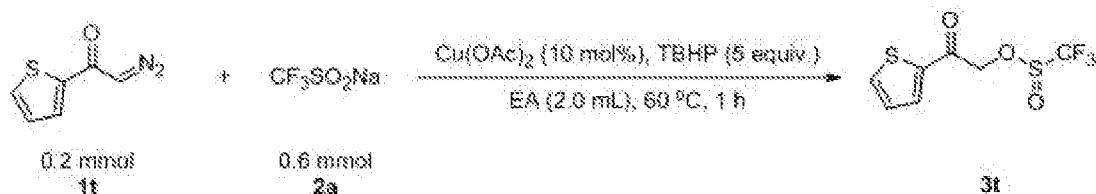
[0103] 实施例十九



[0104] 在试管中一次加入 **1s**(0.2 mmol, 39.3 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3s**, 收率为 52%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0105] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.38 (s, 1H), 8.04-7.85 (m, 4H), 7.68-7.57 (m, 2H), 5.69 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 5.49 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 191.0, 136.1, 132.2, 130.5, 129.9, 129.6, 129.4, 129.2, 127.9, 127.3, 123.0, 67.8. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.9 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 325.0017, Found: 325.0019; IR (neat, cm^{-1}): ν 3065, 2990, 2942, 1681, 1193, 984, 822, 785, 740, 709.

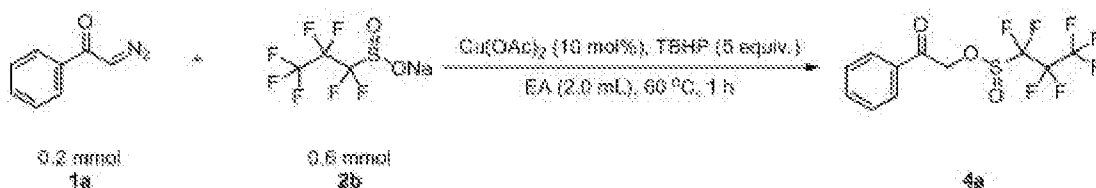
[0106] 实施例二十



[0107] 在试管中一次加入 **1t**(0.2 mmol, 30.5 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3t**, 收率为 63%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0108] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.80-7.77 (m, 2H), 7.22-7.20 (m, 1H), 5.43 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 5.24 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 184.1, 139.2, 135.6, 132.8, 128.6, 67.2. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.8 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_3\text{S}_2+\text{Na}^+$: 280.9524, Found: 280.9515; IR (neat, cm^{-1}): ν 3095, 2995, 2852, 1656, 1194, 1028, 915, 728, 710.

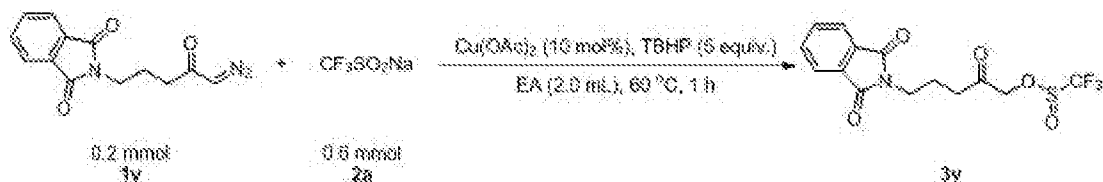
[0109] 实施例二十一



[0110] 在试管中一次加入 **1a**(0.2 mmol, 29.3 mg), **2b**(0.6 mmol, 153.7 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **4a**, 收率为 68%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0111] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.95-7.84 (m, 2H), 7.68-7.65 (m, 1H), 7.55-7.51 (m, 2H), 5.62 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H), 5.35 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 191.0, 134.7, 133.1, 129.1, 127.9, 67.5, not all carbons are reported due to extensive ^{19}F splitting. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -80.9 (t, $J = 8.5$ Hz, 3F), -120.0--121.7 (m, 2F), -125.60--125.63 (m, 2F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_7\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 374.9896, Found: 374.9912; IR (neat, cm^{-1}): ν 2980, 2943, 1685, 1179, 1046, 947, 721, 687.

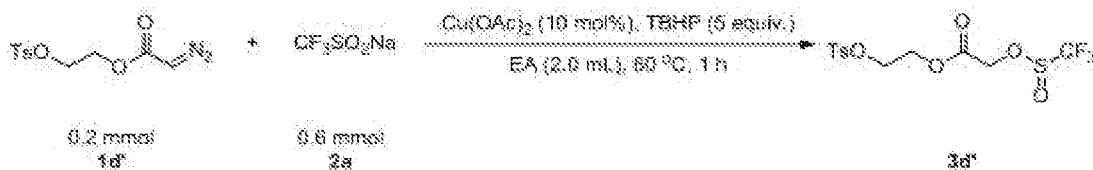
[0112] 实施例二十二



[0113] 在试管中一次加入 **1v**(0.2 mmol, 51.5 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3v**, 收率为 63%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0114] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.87-7.81 (m, 2H), 7.77-7.70 (m, 2H), 4.91 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.70 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 3.73 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.59-2.55 (m, 2H), 2.08-2.00 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 201.9, 168.5, 134.0, 131.8, 123.2, 69.4, 36.6, 35.6, 21.9. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.8 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}_5\text{S}+\text{Na}^+$: 386.0280, Found: 386.0276; IR (neat, cm^{-1}): ν 2988, 2950, 2886, 1697, 1401, 1367, 965, 720。

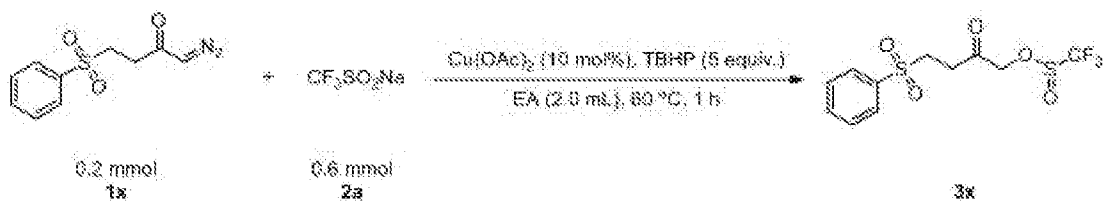
[0115] 实施例二十三



[0116] 在试管中一次加入 **1d'** (0.2 mmol, 56.9 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3d'**, 收率为 71%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0117] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.79 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H), 4.57 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H), 4.42-4.39 (m, 2H), 4.28-4.25 (m, 2H), 2.46 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 166.3, 145.3, 132.5, 130.0, 127.9, 66.8, 63.1, 61.7, 21.6. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.7 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_7\text{S}_2+\text{Na}^+$: 412.9947, Found: 412.9970; IR (neat, cm^{-1}): ν 2958, 2924, 2852, 1759, 1173, 1127, 815, 769。

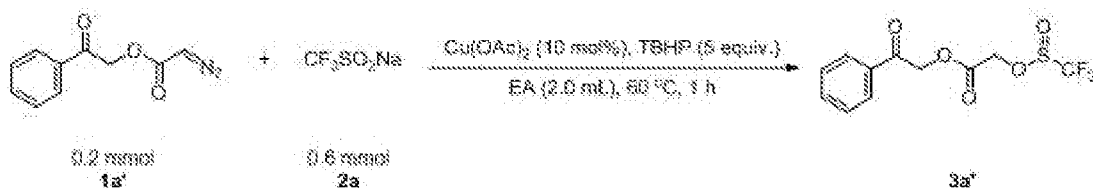
[0118] 实施例二十四



[0119] 在试管中一次加入 **1x**(0.2 mmol, 47.7 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3x**, 收率为 52%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0120] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.95-7.87 (m, 2H), 7.76-7.67 (m, 1H), 7.62-7.59 (m, 2H), 4.91 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.64 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 3.47-3.43 (m, 1H), 3.01 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 199.1, 138.5, 134.2, 129.6, 128.0, 68.4, 49.9, 31.8. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.3 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_5\text{S}_2 + \text{Na}^+$: 366.9892, Found: 366.9896; IR (neat, cm^{-1}): ν 3066, 2998, 2849, 1737, 1188, 968, 738, 686。

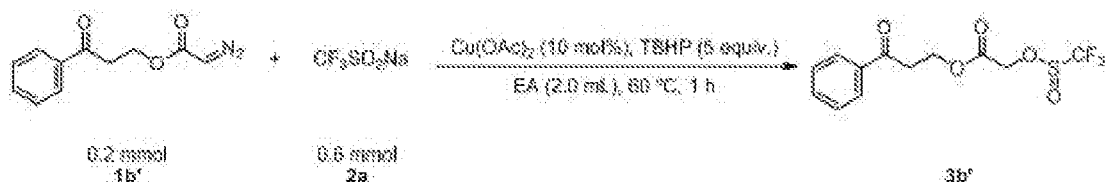
[0121] 实施例二十五



[0122] 在试管中一次加入 **1a'** (0.2 mmol, 40.9 mg), **2a**(0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA(2.0 mL), TBHP(1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60°C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3a'**, 收率为 70%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0123] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.91-7.89 (m, 2H), 7.68-7.57 (m, 1H), 7.53-7.49 (m, 2H), 5.54-5.43 (m, 2H), 5.05 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H), 4.85 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 190.5, 166.3, 134.3, 133.6, 129.0, 127.7, 67.0, 61.9. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.7 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_5\text{S} + \text{Na}^+$: 333.0015, Found: 333.0020; IR (neat, cm^{-1}): ν 3006, 2973, 2938, 1747, 1692, 1171, 755, 716, 686。

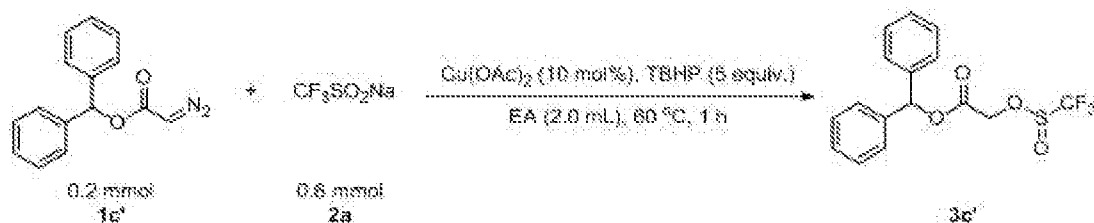
[0124] 实施例二十六



[0125] 在试管中一次加入 **1b'** (0.2 mmol, 40.9 mg), **2a** (0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA (2.0 mL), TBHP (1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60 °C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0 mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3b'**, 收率为 57%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0126] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.96-7.94 (m, 2H), 7.63-7.57 (m, 1H), 7.52-7.46 (m, 2H), 4.82 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 4.69 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 4.61 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 3.37 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 196.2, 166.6, 136.2, 133.6, 128.7, 128.0, 62.0, 61.2, 36.9. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.7 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}+\text{Na}^+$: 347.0171, Found: 347.0175; IR (neat, cm^{-1}): ν 2970, 2926, 1750, 1683, 1191, 1126, 1033, 689.

[0127] 实施例二十七



[0128] 在试管中一次加入 **1c'** (0.2 mmol, 50.5 mg), **2a** (0.6 mmol, 101.8 mg), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02 mmol, 3.7 mg), 乙酸乙酯 EA (2.0 mL), TBHP (1.0 mmol, 139 μL)。然后该体系在空气中 60 °C 条件下加热搅拌 1 小时后, 直接加入 2.0 mL 乙酸乙酯稀释, 用旋转蒸发仪除去溶剂、硅胶吸附, 通过简单的柱层析即可得产物 **3c'**, 收率为 67%。所制得产物的主要测试数据如下, 通过分析可知, 实际合成产物与理论分析一致。

[0129] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38-7.27 (m, 10H), 6.99 (s, 1H), 4.91 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 4.69 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.7, 138.83, 138.78, 128.7, 128.4, 127.10, 127.06, 78.9, 62.2. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -78.7 (s, 3F). HRMS (ESI-TOF): Anal. Calcd. For $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_4\text{S}+\text{Na}^+$: 381.0379, Found: 381.0376; IR (neat, cm^{-1}): ν 3065, 3033, 2987, 1751, 1181, 1029, 743, 696.

权 利 要 求 书

1. 一种制备全氟烷基亚磺酸酯的方法，其特征在于：以 α -羰基重氮化合物和全氟烷基亚磺酸钠为反应底物，以过渡金属化合物为催化剂，过氧化物为氧化剂，在有机溶剂中，反应得到全氟烷基亚磺酸酯；

所述 α -羰基重氮化合物的化学结构通式为：

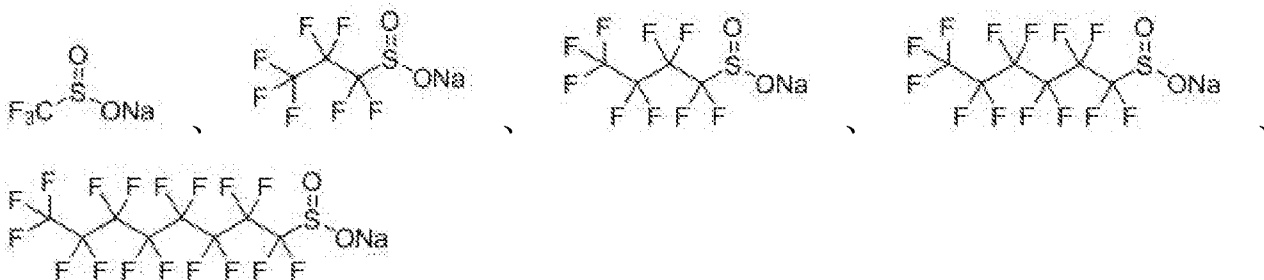


式中， R_1 选自萘基、噻吩基、烷基、烷氧基、苯酚基，或者 R_1 的结构式如下：



式中， R_2 选自氢、甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴、三氟甲基、羟基、乙酰氧基、对甲苯磺酰氧基；

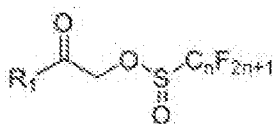
所述全氟烷基亚磺酸钠的化学结构式如下：



所述过渡金属化合物选自铜化合物、钴化合物、铁化合物中的一种；

所述过氧化物为过氧化氢、过氧叔丁醇中的一种；

所述全氟烷基亚磺酸酯的化学结构式如下：



n 为 1~8。

2. 根据权利要求 1 所述制备全氟烷基亚磺酸酯的方法，其特征在于：所述反应的温度为 50~90℃，反应的时间为 1~6 小时；所述反应在空气下进行；所述过渡金属化合物为铜化合物；所述有机溶剂为石油醚、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、硝基甲烷、乙腈或乙酸乙酯。

3. 根据权利要求 2 所述制备全氟烷基亚磺酸酯的方法，其特征在于：所述反应的温度为 60℃，反应的时间为 1 小时；所述铜化合物为无水醋酸铜。

4. 根据权利要求 1 所述制备全氟烷基亚磺酸酯的方法，其特征在于：所述催化剂用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 10%；所述氧化剂用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 4~7 倍；所

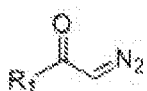
述全氟烷基亚磺酸钠的用量为 α -羰基重氮化合物摩尔量的 3 倍。

5. 根据权利要求 1 所述制备全氟烷基亚磺酸酯的方法，其特征在于：反应结束后，反应体系直接用乙酸乙酯稀释，然后除去溶剂、硅胶吸附后通过柱层析即可得产物全氟烷基亚磺酸酯。

6. 过渡金属化合物作为催化剂、过氧化物为氧化剂在制备全氟烷基亚磺酸酯中的应用；所述过渡金属化合物选自铜化合物、钴化合物、铁化合物中的一种；所述过氧化物为过氧化氢、过氧叔丁醇中的一种。

7. 根据权利要求 6 所述的应用，其特征在于：制备全氟烷基亚磺酸酯时，以 α -羰基重氮化合物和全氟烷基亚磺酸钠为反应底物，在溶剂中进行；

所述 α -羰基重氮化合物的化学结构通式为：

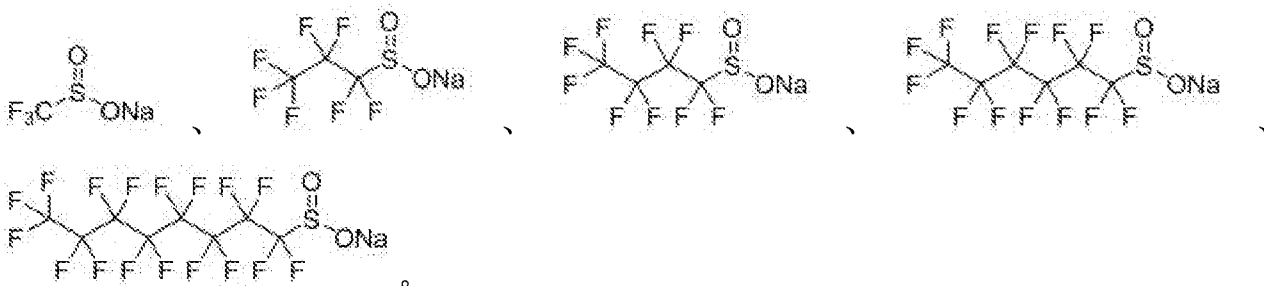


式中， R_1 选自萘基、噻吩基、烷基、烷氧基、苯酚基，或者 R_1 的结构式如下：



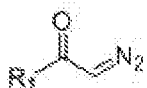
式中， R_2 选自氢、甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴、三氟甲基、羟基、乙酰氧基、对甲苯磺酰氧基；

所述全氟烷基亚磺酸钠的化学结构式如下：



8. α -羰基重氮化合物和全氟烷基亚磺酸钠为反应底物在制备全氟烷基亚磺酸酯中的应用；

所述 α -羰基重氮化合物的化学结构通式为：



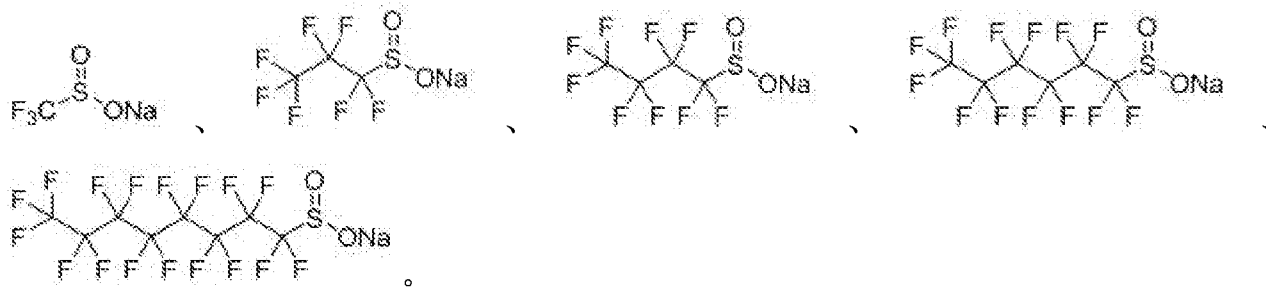
式中， R_1 选自萘基、噻吩基、烷基、烷氧基、苯酚基，或者 R_1 的结构式如下：



式中， R_2 选自氢、甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴、三氟甲基、羟基、乙酰氧基、对甲苯磺酰氧基；

乙酰氧基、对甲苯磺酰氧基；

所述全氟烷基亚磺酸钠的化学结构式如下：



9. 根据权利要求 8 所述的应用，其特征在于：制备全氟烷基亚磺酸酯时，过渡金属化合物作为催化剂、过氧化物为氧化剂；所述过渡金属化合物选自铜化合物、钴化合物、铁化合物中的一种；所述过氧化物为过氧化氢、过氧叔丁醇中的一种。

10. 根据权利要求 1 所述制备全氟烷基亚磺酸酯的方法制备得到全氟烷基亚磺酸酯。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/106582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 303/02(2006.01)i; C07C 303/32(2006.01)i; C07C 313/04(2006.01)i; C07C 313/02(2006.01)i; C07C 303/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C303; C07C313; C07C309

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN; CNABS; CNTXT; STN; CNKI: 亚磺酸, 磺酸, 盐, 钠, 酯, 重氮, 过氧, 偶联, sulfonate, sulphinic acid ester, sodium, salt, coupled, diazo, tbhp, h2o2, peroxide, hydrogenperoxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAHN, H.G. et al. "Base-Catalyzed Rearrangement of Some 1, 3-Oxathiolane Sulfoxides: Mechanistic Viewpoint of the Sigmatropic and Elimination Reactions" <i>Bulletin of the Korean Chemical Society</i> , Vol. 25, No. (9), 31 December 2001 (2001-12-31), ISSN: 0253-2964, pages 1379-1384, especially figures 3 and 5, and page 1383, right column, paragraph 5 to page 1384, left column, paragraph 1	8
A	HAHN, H.G. et al. "Base-Catalyzed Rearrangement of Some 1, 3-Oxathiolane Sulfoxides: Mechanistic Viewpoint of the Sigmatropic and Elimination Reactions" <i>Bulletin of the Korean Chemical Society</i> , Vol. 25, No. (9), 31 December 2001 (2001-12-31), ISSN: 0253-2964, pages 1379-1384, especially figures 3 and 5, and page 1383, right column, paragraph 5 to page 1384, left column, paragraph 1	1-7, 9-10
A	SATUMOV, E.T. et al. "Protonation and Transformations of α -Diazo- β -dicarbonyl Compounds in Superacids: Generation of the Strongest Carbon-centered Cationic Electrophiles at the Protonation of Diazomalonates in Friedel-Crafts Reactions" <i>Tetrahedron</i> , Vol. 72, No. (32), 27 June 2016 (2016-06-27), ISSN: 0040-4020, pages 4835-4844, particularly figure 2, and page 4842, left column, section 4.2	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 2018

Date of mailing of the international search report

10 December 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/106582**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102414173 A (RHODIA OPERATIONS) 11 April 2012 (2012-04-11) entire document	1-10
A	CN 106518734 A (LISHUI UNIVERSITY) 22 March 2017 (2017-03-22) entire document	1-10
A	US 4489091 A (TAIHO PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 18 December 1984 (1984-12-18) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/106582

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102414173	A	11 April 2012	CN	102414173	B	01 January 2014
				EP	2429990	A1	21 March 2012
				US	2012108836	A1	03 May 2012
				US	8524935	B2	03 September 2013
				JP	2012524763	A	18 October 2012
				EP	2429990	B1	23 January 2013
				WO	2010127991	A1	11 November 2010
				JP	5506914	B2	28 May 2014
CN	106518734	A	22 March 2017	CN	106518734	B	26 June 2018
US	4489091	A	18 December 1984	CA	1167046	A	08 May 1984
				GB	2068371	B	30 November 1983
				GB	2068371	A	12 August 1981
				DE	3103144	A1	26 November 1981
				DE	3103144	C2	12 November 1992
				US	4411911	A	25 October 1983

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/106582

A. 主题的分类 C07C 303/02(2006.01)i; C07C 303/32(2006.01)i; C07C 313/04(2006.01)i; C07C 313/02(2006.01)i; C07C 303/22(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07C303; C07C313; C07C309 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VEN;CNABS;CNTXT;STN;CNKI:亚磺酸, 磺酸, 盐, 钠, 酯, 重氮, 过氧, 偶联, sulfenate, sulphinic acid ester, sodium, salt, coupled, diazo, tbhp, h2o2, peroxide, hydrogenperoxide		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Hahn, Hoh-Gyu 等, . "Base-Catalyzed Rearrangement of Some 1, 3-Oxathiolane Sulfoxides: Mechanistic Viewpoint of the Sigmatropic and Elimination Reactions" Bulletin of the Korean Chemical Society, 第25卷, 第9期, 2001年 12月 31日 (2001 - 12 - 31), ISSN: 0253-2964, 第1379-1384页, 尤其是图3和5, 1383页右栏第5段至第1384页左栏第1段	8
A	Hahn, Hoh-Gyu 等, . "Base-Catalyzed Rearrangement of Some 1, 3-Oxathiolane Sulfoxides: Mechanistic Viewpoint of the Sigmatropic and Elimination Reactions" Bulletin of the Korean Chemical Society, 第25卷, 第9期, 2001年 12月 31日 (2001 - 12 - 31), ISSN: 0253-2964, 第1379-1384页, 尤其是图3和5, 1383页右栏第5段至第1384页左栏第1段	1-7, 9-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2018年 11月 24日		国际检索报告邮寄日期 2018年 12月 10日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 陈蔚 电话号码 010-62084576

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	Eugeniy T. Satumov 等. "Protonation and Transformations of α -Diazo- β -dicarbonyl Compounds in Superacids: Generation of the Strongest Carbon-centered Cationic Electrophiles at the Protonation of Diazomalonates in Friedel-Crafts Reactions" Tetrahedron, 第72卷, 第32期, 2016年 6月 27日 (2016 - 06 - 27), ISSN: 0040-4020, 第4835-4844页, 尤其是图2和4842页左栏第4.2部分	1-10
A	CN 102414173 A (罗地亚经营管理公司) 2012年 4月 11日 (2012 - 04 - 11) 全文	1-10
A	CN 106518734 A (丽水学院) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 全文	1-10
A	US 4489091 A (TAIHO PHARMACEUTICAL CO LTD) 1984年 12月 18日 (1984 - 12 - 18) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/106582

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102414173	A	2012年 4月 11日	CN	102414173	B	2014年 1月 1日
				EP	2429990	A1	2012年 3月 21日
				US	2012108836	A1	2012年 5月 3日
				US	8524935	B2	2013年 9月 3日
				JP	2012524763	A	2012年 10月 18日
				EP	2429990	B1	2013年 1月 23日
				WO	2010127991	A1	2010年 11月 11日
				JP	5506914	B2	2014年 5月 28日
CN	106518734	A	2017年 3月 22日	CN	106518734	B	2018年 6月 26日
US	4489091	A	1984年 12月 18日	CA	1167046	A	1984年 5月 8日
				GB	2068371	B	1983年 11月 30日
				GB	2068371	A	1981年 8月 12日
				DE	3103144	A1	1981年 11月 26日
				DE	3103144	C2	1992年 11月 12日
				US	4411911	A	1983年 10月 25日