新型 3-取代(硫)色满-4-酮衍生物的合成及其结构表征

吴利欢* 郭海福 黄新仪 吴瑞芬

(肇庆学院化学化工学院 肇庆 526060)

摘要 以取代或未取代(硫)色满酮和芳香醛为原料,在氢氧化钠催化下,分别采用常规溶剂法与无溶剂研磨法两种不同方式,合成一系列新型的 3-取代(硫)色满-4-酮衍生物 **3a~3l**。无溶剂研磨法具有操作简便、反应条件温和、反应时间短、对环境友好等优点。所合成的标题化合物的结构通过 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 MS 进行了鉴定和表征。

关键词 色满酮; 无溶剂; 研磨法

Synthesis and Structure Characterization of Novel 3-Substituted-(thio)chroman-4-one Derivatives

Wu, Lihuan* Guo, Haifu Wang, Xinyi Wu, Ruifen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526060)

Abstract A series of novel 3-substituted-(thio)chroman-4-one derivatives **3a~3l** were synthesized by the condensation of substituted (unsubstituted)-(thio)chromanone with aromatic aldehydes in the presence of sodium hydroxide, via two different methods of conventional solvent method and solvent-free grinding method which has advantages of simple work-up procedure, shorter reaction time, milder conditions and environmental friendliness. The structures of the title compounds **3a~3l** were characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and MS techniques.

Keywords chromanone; solvent-free; grinding

传统的有机反应一般是在溶液中进行,以利于反应物混合均匀,增加分子间的碰撞几率,提高反应收率,但受到能耗高、环境污染严重等问题的困扰。随着人们的环保意识日益重视,绿色化学和有机合成技术也随之快速发展,无溶剂反应成为近年来合成领域的研究热点,采用无溶剂研磨的固相有机反应是绿色化学的一个重要组成部分,具有反应装置简单、操作安全和环境友好而倍受青睐。研究表明,许多固相有机反应在反应速度、反应收率以及反应选择性等方面,均比溶液中的反应有显著改善,同时,反应中还可避免使用有机溶剂,减少对环境的污染^[1]。

色满酮类化合物是一类重要的药物或药物中间体,广泛存在于自然界中,是许多中药的有效成分,具有抗炎^[2,3]、抑制血小板聚集^[4]、抗癌^[5,6]等生物活性。硫色满酮类化合物是一类具有较高的脂溶性和疏水性,有利于促进其在生物体内吸收与传递作用,具有广泛的生理活

性^[7,8],此类化合物在 3 位引入取代基后能使其抗真菌活性显著增强^[9]。然而,(硫)色满酮类化合物的传统合成需在质子或非质子极性溶剂中进行,故发展无溶剂条件下合成这类化合物的方法变得十分必要。本文以取代或未取代(硫)色满酮和芳香醛为原料,在氢氧化钠催化下,探讨传统溶剂法和无溶剂研磨法两种不同方式,合成一系列新型的 3-取代(硫)色满-4-酮衍生物,以便得到较好的合成途径,为该类化合物的合成提供重要的实验依据。合成路线如 Eq. 1 所示。

* E-mail: zqwlh@126.com

Received August 1, 2011; revised September 18, 2011; accepted November 24, 2011.

Project supported by the Scientific and Technological Innovation of Zhaoqing City (No. 2009G12) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 07010338).

肇庆市科技创新计划(No. 2009G12)和广东省自然科学基金(No. 07010338)资助项目。

1 实验部分

1.1 实验仪器及药品

X-5 型数字显微熔点测定仪(温度计未校正); FTIR-8400S 型红外光谱仪(采用液膜法); Varian Inova 400 MHz 核磁共振仪(TMS 为内标, 溶剂为 CDCl_3); VGZAB-HS(FAB)型质谱仪. 所用试剂为化学纯或分析纯.

1.2 化合物 2b 和 2c 的合成

6-氟-4-色满酮(**2b**)按文献[10]方法, 白色针状晶体. m.p. 117~118 °C(文献值^[11]: 114~116 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.49 (dd, $J=8.8, 3.2$ Hz, 1H, H-5), 7.18~7.13 (m, 1H, H-7), 6.92 (dd, $J=8.8$ Hz, 1H, H-8), 4.49 (t, $J=6.4$ Hz, 2H, H-2), 2.77 (t, $J=6.6$ Hz, 2H, H-3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 191.0 (d, $^4J_{\text{F-C}}=1.8$ Hz), 157.1 (d, $^1J_{\text{F-C}}=240.3$ Hz), 158.7 (d, $^4J_{\text{F-C}}=1.6$ Hz), 123.4 (d, $^2J_{\text{F-C}}=24.4$ Hz), 121.6 (d, $^3J_{\text{F-C}}=6.4$ Hz), 119.6 (d, $^3J_{\text{F-C}}=7.3$ Hz), 112.0 (d, $^2J_{\text{F-C}}=23.1$ Hz), 67.1, 37.4.

6-氯-4-色满酮(**2c**)按文献[12]方法, 白色针状晶体. m.p. 101~103 °C(文献值^[13]: 100~101 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.77 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, H-5), 7.34 (dd, $J=8.6, 2.8$ Hz, 1H, H-7), 6.88 (d, $J=9.2$ Hz, 1H, H-8), 4.49 (t, $J=6.4$ Hz, 2H, H-2), 2.76 (t, $J=6.6$ Hz, 2H, H-3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 190.6, 160.2, 135.7, 126.8, 126.3, 122.0, 119.6, 67.1, 33.4.

1.3 3-取代(硫)色满-4-酮衍生物 3a~3l 的合成

1.3.1 无溶剂研磨法合成 3a~3l

将 2 mmol 芳醛 **1**, 2 mmol 酮 **2** 和 2 mmol 氢氧化钠置于玛瑙研钵中, 室温下研磨, 混合物先变为淡黄色浆状物, 研磨至完全固化, TLC 检测原料点完全消失时, 停止研磨, 用少量 95% 乙醇将固化物转移到锥形瓶中, 然后用柱层析或重结晶方式进行纯化.

1.3.2 常规溶剂法合成 3a~3l

在 25 mL 圆底烧瓶中加入 2 mmol 芳醛 **1**, 2 mmol 氢氧化钠和 3 mL 95% 乙醇, 然后在室温下搅拌并缓慢滴加 2 mmol 酮 **2** 与 5 mL 95%乙醇溶解配制成溶液, 约 10~15 min 滴完. 继续搅拌(酮为硫色满酮 **2c** 时, 需控制在 50~80 °C 条件下进行搅拌; 酮为取代色满酮 **2a**~**2b** 时, 采用室温搅拌), TLC 检测反应进程, 当原料点消失时, 停止搅拌, 静置后有固体析出, 减压浓缩, 过滤, 固体用柱层析或重结晶方式进行纯化.

3a: 浅黄色针状晶体. m.p. 103~104 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.59 (dd, $J=8.0, 1.0$ Hz, 1H, thiochromanone-H-5), 7.55~7.51 (m, 3H, CH=, thiochromanone-H), 7.38 (s, 1H, ArH), 6.85~6.75 (m, 3H, thio-

chromanone-H, ArH), 3.97 (s, 2H, CH_2), 3.76 (s, 6H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 179.1, 153.5, 151.9, 137.3, 135.6, 133.6, 131.6, 130.8, 129.0, 128.1, 127.3, 126.4, 117.4, 112.1, 111.6, 56.0, 55.7, 32.2; IR (film) ν : 1610, 1589, 1499, 1225, 1047, 742 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 647.12 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

3b: 浅黄色针状晶体, m.p. 146~147 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.93 (s, 1H, CH=), 7.64~7.62 (m, 1H, chromanone-H-5), 7.18~6.84 (m, 4H, chromanone-H, ArH), 6.60 (s, 1H, ArH), 5.17 (s, 2H, CH_2), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 3.77 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 181.6, 157.5 (d, $^1J_{\text{F-C}}=240.2$ Hz), 157.5, 153.0, 152.4, 134.3, 130.5, 123.9, 123.1 (d, $^2J_{\text{F-C}}=24.3$ Hz), 122.6 (d, $^3J_{\text{F-C}}=6.6$ Hz), 119.5 (d, $^3J_{\text{F-C}}=7.4$ Hz), 116.2, 115.8, 112.7 (d, $^2J_{\text{F-C}}=23.2$ Hz), 111.9, 68.2, 56.0, 55.8; IR (film) ν : 1670, 1600, 1489, 1456, 1288, 1020, 819 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 651.06 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

3c: 黄色针状晶体, m.p. 196~197 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.95 (d, $J=2.8$ Hz, 1H, chromanone-H-5), 7.94 (s, 1H, CH=), 7.38 (dd, $J=8.0, 2.8$ Hz, 1H, chromanone-H-7), 6.91~6.59 (m, 3H, chromanone-H, ArH), 6.61 (d, $J=3.2$ Hz, 1H, ArH), 5.18 (s, 2H, CH_2), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 3.77 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 181.3, 159.7, 153.0, 152.4, 135.5, 134.5, 130.3, 127.2, 127.1, 123.8, 122.9, 119.6, 116.2, 115.8, 111.9, 68.2, 56.0, 55.8; IR (film) ν : 1670, 1604, 1489, 1465, 1288, 1018, 817 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 331.42 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3d: 浅黄色片状晶体, m.p. 129~130 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.53 (s, 1H, thiochromanone-H-5), 7.43~6.42 (m, 7H, CH=, thiochromanone-H, ArH), 3.89 (s, 2H, CH_2), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 3.71 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 179.1, 159.8, 158.5, 137.3, 136.0, 133.3, 131.7, 131.6, 130.7, 128.9, 127.3, 126.4, 119.0, 104.2, 98.6, 55.3, 31.4; IR (film) ν : 2935, 2833, 1612, 1587, 1508, 1458, 1263, 1155, 1033, 742 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 335.61 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

3e: 黄色针状晶体, m.p. 126~129 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.96 (s, 1H, CH=), 7.60 (d, $J=6.8$ Hz, 1H, chromanone-H-5), 7.12~6.44 (m, 5H, chromanone-H, ArH), 5.17 (s, 2H, CH_2), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.79 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 181.6 (d, $^4J_{\text{F-C}}=1.6$ Hz), 162.7, 159.8, 157.4 (d, $^1J_{\text{F-C}}=239.8$ Hz), 157.2 (d, $^4J_{\text{F-C}}=1.3$ Hz), 134.2, 131.5, 128.1, 122.8 (d, $^2J_{\text{F-C}}=24.3$ Hz), 122.8 (d, $^3J_{\text{F-C}}=6.7$ Hz), 119.3 (d, $^3J_{\text{F-C}}=$

7.3 Hz), 116.2, 112.6 (d, $^2J_{\text{F-C}}=23.2$ Hz), 104.6, 98.4, 68.3, 55.5, 55.4; IR (film) ν : 28863, 1670, 1596, 1489, 1458, 1267, 1027, 821 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 337.51 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

3f: 浅黄色针状晶体, m.p. 168~169 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.97 (s, 1H, CH=), 7.91 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, chromanone-H-5), 7.34 (dd, $J=8.4, 2.2$ Hz, 1H, chromanone-H-7), 6.93 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 6.85 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, chromanone-H), 6.48 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 6.45 (s, 1H, ArH), 5.20 (s, 2H, CH_2), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 3.81 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 181.2, 162.7, 159.9, 159.4, 135.2, 134.4, 131.6, 127.9, 127.0, 126.9, 123.0, 119.5, 116.2, 104.6, 98.4, 68.3, 55.5, 55.4; IR (film) ν : 2866, 1670, 1606, 1473, 1419, 1276, 1029, 823, 669 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 353.51 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

3g: 黄色油状物. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.17 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, thiochromanone-H-5), 7.80 (s, 1H, CH=), 7.36~7.05 (m, 4H, thiochromanone-H, ArH), 6.92 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 6.84 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 3.98 (s, 2H, CH_2), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 185.7, 153.0, 147.7, 141.4, 133.8, 133.7, 133.0, 132.3, 130.3, 129.4, 127.8, 125.6, 124.1, 121.8, 113.1, 61.3, 55.8, 29.9; IR (film) ν : 2933, 2835, 1664, 1577, 1473, 1458, 1274, 1078, 738 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 313.58 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 335.54 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

3h: 浅黄色颗粒状晶体, m.p. 114~115 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.92 (s, 1H, CH=), 7.62 (dd, $J=8.4, 3.2$ Hz, 1H, chromanone-H-5), 7.18~6.88 (m, 4H, chromanone-H, ArH), 6.68 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 5.13 (s, 2H, CH_2), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.75 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 181.6 (d, $^4J_{\text{F-C}}=1.9$ Hz), 157.4 (d, $^1J_{\text{F-C}}=240.3$ Hz), 157.6 (d, $^4J_{\text{F-C}}=1.5$ Hz), 152.9, 148.0, 134.0, 131.2, 128.5, 123.9, 123.2 (d, $^2J_{\text{F-C}}=24.5$ Hz), 122.5 (d, $^3J_{\text{F-C}}=6.6$ Hz), 120.0, 119.6 (d, $^3J_{\text{F-C}}=7.4$ Hz), 113.8, 112.7 (d, $^2J_{\text{F-C}}=23.2$ Hz), 68.3, 61.2, 55.8; IR (film) ν : 2941, 1670, 1610, 1577, 1489, 1438, 1267, 1074, 987, 750 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 315.58 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 337.51 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

3i: 浅黄色针状晶体, m.p. 124~125 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.93 (s, 1H, CH=), 7.92 (s, 1H, chromanone-H-5), 7.38 (dd, $J=8.8, 2.0$ Hz, 1H, chromanone-H), 7.07 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, chromanone-H), 6.87 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, ArH), 6.68 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 5.14 (s, 2H, CH_2), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.75 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100

MHz) δ : 181.3, 159.8, 152.9, 148.0, 135.5, 134.1, 131.0, 128.4, 127.1, 127.1, 124.0, 122.8, 122.0, 119.7, 113.8, 68.4, 61.2, 55.9; IR (film) ν : 2937, 1676, 1604, 1575, 1471, 1421, 1266, 1078, 754, 634 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 330.95 $[\text{M}]^+$.

3j: 浅黄色针状晶体, m.p. 112~113 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.57 (dd, $J=8.2, 1.0$ Hz, 1H, thiochromanone-H-5), 7.57~6.71 (m, 7H, CH=, thiochromanone-H, piperonal-H), 5.92 (s, 2H, piperonal- CH_2), 3.90 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 179.0, 147.8, 146.2, 137.2, 136.8, 134.1, 132.3, 131.6, 131.0, 129.1, 127.5, 126.4, 122.4, 109.8, 108.4, 100.9, 37.5; IR (film) ν : 2893, 1610, 1589, 1488, 1440, 1245, 1038, 931, 742 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 319.03 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

3k: 黄色针状晶体, m.p. 176~178 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.77 (s, 1H, CH=), 7.63 (dd, $J=8.4, 3.2$ Hz, 1H, chromanone-H-5), 7.21~6.77 (m, 5H, chromanone-H, piperonal-H), 6.03 (s, 2H, piperonal- CH_2), 5.31 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 181.4 (d, $^4J_{\text{F-C}}=2.0$ Hz), 157.5 (d, $^1J_{\text{F-C}}=240.5$ Hz), 157.1 (d, $^4J_{\text{F-C}}=1.8$ Hz), 149.0, 148.1, 138.0, 128.6, 128.3, 125.6, 123.2 (d, $^2J_{\text{F-C}}=24.4$ Hz), 122.5 (d, $^3J_{\text{F-C}}=6.7$ Hz), 119.5 (d, $^3J_{\text{F-C}}=7.4$ Hz), 112.8 (d, $^2J_{\text{F-C}}=23.3$ Hz), 109.8, 108.7, 101.7, 67.8; IR (film) ν : 1670, 1488, 1257, 1126, 1043, 823 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 300.84 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3l: 黄色针状晶体, m.p. 196~198 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.94 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, chromanone-H-5), 7.58 (s, 1H, CH=), 7.41~6.77 (m, 5H, chromanone-H, piperonal-H), 6.03 (s, 2H, piperonal- CH_2), 5.34 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 181.0, 159.3, 149.1, 148.1, 138.2, 135.5, 128.4, 128.2, 127.3, 127.2, 125.6, 122.8, 119.6, 109.8, 108.7, 101.7, 67.8; IR (film) ν : 1670, 1654, 1488, 1419, 1267, 746 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 314.60 $[\text{M}]^+$.

2 结果与讨论

2.1 无溶剂研磨法与常规溶剂法合成 3a~3l 的比较

考察两种不同方法合成目标化合物的反应时间和产率, 结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出, 与常规溶剂法相比, 采用室温无溶剂研磨法大大缩短了反应时间, 并得到较高产率的 3-取代(硫)色满-4-酮衍生物, 同时, 也避免了有机溶剂的使用, 减少了对环境的污染.

2.2 合成条件与反应机理探讨

由表 1 可知: 无论采用无溶剂研磨法还是常规溶剂

表1 无溶剂研磨法与常规溶剂法合成 **3a~3l** 的比较^aTable 1 Synthetic comparison of compounds **3a~3l** between solvent-free conditions using grinding method and conventional method

Compd.	Ar	Ketone		Formula	Method A		Method B	
		X	Y		t/min	Yield/%	t/min	Yield/%
3a	2,5-CH ₃ OC ₆ H ₃	H	S	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ S	150	73	6	95
3b	2,5-CH ₃ OC ₆ H ₃	F	O	C ₁₈ H ₁₅ FO ₄	60	55	3	76
3c	2,5-CH ₃ OC ₆ H ₃	Cl	O	C ₁₈ H ₁₅ ClO ₄	80	66	4	82
3d	2,4-CH ₃ OC ₆ H ₃	H	S	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ S	90	94	5	96
3e	2,4-CH ₃ OC ₆ H ₃	F	O	C ₁₈ H ₁₅ FO ₄	80	51	4	85
3f	2,4-CH ₃ OC ₆ H ₃	Cl	O	C ₁₈ H ₁₅ ClO ₄	75	45	3	76
3g	2,3-CH ₃ OC ₆ H ₃	H	S	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ S	150	92	6	95
3h	2,3-CH ₃ OC ₆ H ₃	F	O	C ₁₈ H ₁₅ FO ₄	30	63	3	80
3i	2,3-CH ₃ OC ₆ H ₃	Cl	O	C ₁₈ H ₁₅ ClO ₄	30	50	2	75
3j	3,4-OCH ₂ OC ₆ H ₃	H	S	C ₁₇ H ₁₂ O ₃ S	60	27	5	60
3k	3,4-OCH ₂ OC ₆ H ₃	F	O	C ₁₇ H ₁₁ FO ₄	35	23	2	50
3l	3,4-OCH ₂ OC ₆ H ₃	Cl	O	C ₁₇ H ₁₁ ClO ₄	20	20	2	45

^a Method A: conventional solvent method; method B: solvent-free grinding method.

法, 以取代色满酮 **2b** 和 **2c** 为原料的反应时间较短, 产率也比较低; 而以硫色满酮 **2a** 为原料的反应产率较高, 反应时间较长, 采用常规溶剂法时还需再加热条件下反应. 在 TLC 监测反应进程时发现, 若以取代色满酮(**2b**, **2c**)为原料时, 随着反应时间的加长或反应温度的升高, 在 TLC 上会出现多个新点, 即有多个副产物出现. 根据反应机理和 TLC 监测反应的现象, 推测其可能的原因是: 这是醛酮缩合反应, 当酮羰基上有较强的吸电子基团或吸电基取代基时, 有利于碳负离子的形成, 使醛酮缩合反应更容易进行, 同时也更易发生酮自身缩合反应. 因氧的电负性较硫大, 同时 **2b** 和 **2c** 还含有较强的吸电子基(F, Cl), 使化合物 **2b** 和 **2c** 较容易发生自身缩合反应, 而产生一系列杂质, 不利于提纯, 导致合成目标化合物的产率降低. 因此, 以 **2b** 和 **2c** 为原料的反应需控制在较低的温度下进行, 投料时先将芳醛和碱混合, 然后再加入酮进行反应, 可提高反应产率.

2.3 目标化合物的谱图解析

在目标化合物 **3a~3l** 的 IR 谱图中, 在 1670 cm⁻¹ 附近呈现出 α,β -不饱和 C=O 的特征吸收峰, 在 800~830 cm⁻¹ 处为烯烃上的 C—H 的特征吸收峰. 在 ¹H NMR 谱图中, (硫)色满酮和芳醛的苯环上的氢及亚苄基(CH=)的化学位移在 δ 8.61~6.42 之间; 硫色满上的 CH₂ 在化学位移 δ 3.90 附近; 色满酮上的 CH₂ 在化学位移 δ 5.20 附近. 在 ¹³C NMR 谱图中, 由于 **2b**, **3b**, **3e**, **3h**, **3k** 为含氟化合物, 受氟的影响, 使这些化合物的碳谱会变得较为复杂, 与氟相连的 α , β , γ -碳均出现裂分, 表现为双重峰, 偶合常数 ¹J_{F-C}=239~240 Hz, ²J_{F-C}=23~25 Hz, ³J_{F-C}=6~8 Hz.

References

- Li, X.-L.; Wang, Y.-M.; Meng, J.-B.; Du, C.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **1998**, 18(1), 20 (in Chinese). (李晓陆, 王永梅, 孟继本, 杜灿屏, 有机化学, **1998**, 18(1), 20.)
- Loggia, R. D.; Negro, P. D.; Tubaro, A.; Barone, G.; Parrilli, M. *Planta Med.* **1989**, 55(6): 587
- Likhitwitayawuid, K.; Sawasdee, K.; Kirtikara, K. *Planta Med.* **2002**, 68, 8413.
- Fisher, M. J.; Happ, A. M.; Jakubowski, J. A.; Kinnick, M. D.; Kline, A. D.; Martinelli, M. J.; Morin, J. J. M.; Paal, M.; Ruhter, G.; Ruterbories, K. J.; Sall, D. J.; Schotten, T.; Skelton, M. A.; Stenzel, W.; Vasileff, R. T. *US 6448269*, **2002** [*Chem. Abstr.* **1997**, 126, 330553].
- Bikker, J.; Dobrusin, E. M.; Doherty, A. M.; Drowns, M.; Kaltenbronn, J. S.; Kleinschroth, J.; McNamara, D. J.; Quin, J.; Repine, J. T.; Stasiak, M. *US 6528535*, **2003** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 175640].
- Perjési, P.; Das, U.; De, Clercq E.; Balzarini, J.; Kawase, M.; Sakagami, H.; Lorand, T.; Rozmer, Z.; Dimmock, J. R. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43(4), 839.
- Nakib, A. T.; Bezjak, V.; Meegan, M. J.; Chandy, R. *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, 25(5), 455.
- Xu, P.; Jin, Y.-H.; Guo, C.; Fang, L. *Chin. J. Med. Chem.* **2003**, 13(3), 134 (in Chinese). (齐平, 靳颖华, 郭春, 方林, 中国药物化学杂志, **2003**, 13(3), 134.)
- Tramontini, M.; Angiolini, L. *Tetrahedron* **1990**, 46(6), 1791.
- Wu, L.-H.; Guo, H.-F.; Li, S.-H. *Guangdong Chem. Ind.* **2007**, 34(1), 91 (in Chinese). (吴利欢, 郭海福, 李顺华, 广东化工, **2007**, 34(1), 91.)
- Hu, S.-G.; Chen, J.-D.; Jian, J.-X. *Chin. J. Pharmaceut.* **1990**, 21(5): 220~223. (胡水根, 陈健东, 蒋继新. 中国医药工业杂志, **1990**, 21(5), 220~223.)
- Wu, L.-H.; Lin, Z.-H.; Cai, L.-Q. *Fine Chem. Intermediates* **2010**, 40(2), 38 (in Chinese). (吴利欢, 林真辉, 蔡立琼, 精细化工中间体, **2010**, 40(2), 38.)
- Hurd, C. D.; Shin, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76(20), 5065.

(Zhao, X.; Fan, Y.)