新型离子负载羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯对 α,β -查尔酮及其衍生物的加成产物用于 1,4,5-三芳基吡唑的合成

郑纯智^a 徐小丹^b 王雅珍^a 赵德建^a 张继振^{*,a}

(^a 江苏理工学院化学与环境工程学院 常州 213001)

(^b 常州大学石油化工学院 常州 213164)

摘要 以吡啶和 2,4-二硝基氯苯为起始原料, 经过三步反应, 合成了三种 *N*-(4-碘苯基)吡啶盐新化合物 **7~9**, 然后在间氯过氧苯甲酸氧化下, **7~9** 分别与对甲苯磺酸反应制备了三种新的吡啶盐负载羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯共轭试剂: *N*-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡啶对甲苯磺酸盐 **10**、四氟硼酸盐 **11** 和六氟锑酸盐 **12**. 三种新试剂室温下都是固体, 在空气中没有吸湿性. 分别研究了试剂 **10**、**11** 和 *N*-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡啶四氟硼酸盐 **4** 对 α,β -查尔酮及其衍生物的加成反应, 成功地合成了 1,3-二芳基-2,3-二(对甲苯磺酰氧基)-1-丙酮 **14** (其中二个是新化合物), 共轭试剂 **10**、**11** 和 α,β -查尔酮及其衍生物的加成产率比非共轭试剂 **4** 高. 然后 **14** 和苯肼发生环合反应制备了 1-苯基-4,5-二芳基吡唑 (其中二个是新化合物). 回收后的离子负载碘苯容易再生成试剂, 而再生试剂和查尔酮及其衍生物的加成反应活性几乎保持不变.

关键词 功能性离子液体; 羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯; 吡啶; 1-苯基-4,5-二芳基吡唑; 查尔酮; 合成

Synthesis of 1,4,5-Triarylpyrazoles from the Addition Products of α,β -Chalcones with New Ion-Supported [Hydroxyl(tosyloxy)iodo]benzenes

Zheng, Chunzhi^a Xu, Xiaodan^b Wang, Yazhen^a Zhao, Dejian^a
Zhang, Jizhen^{*,a}

(^a School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu Technology of University, Changzhou 213001)

(^b School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract Three new *N*-(4-iodophenyl)pyridinium salts **7~9** were synthesized from pyridine and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene by three steps. In these steps, *N*-(2,4-dinitrophenyl)pyridinium chloride **5** was prepared through the nucleophilic substitution reaction at first. Then *N*-(4-iodophenyl)pyridinium chloride was obtained from 4-iodoaniline and **5** through the Zincke's reaction. At last the salts **7~9** were got in aqueous solution by anion exchange. And then three new pyridinium salts supported [4-hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene conjugated reagents [*N*-(4-hydroxyl(tosyloxy)iodophenyl)pyridinium *p*-toluenesulfonate **10**, *N*-(4-hydroxyl(tosyloxy)iodophenyl)pyridinium tetrafluoroborate **11** and *N*-(4-hydroxyl(tosyloxy)iodophenyl)pyridinium hexafluorostibate **12**] were prepared from the salts **7~9** and *p*-toluenesulfonic acid with *m*-chlorobenzo- peroxoic as oxidizer. These reagents were solid at room temperature and had not the moisture absorption property. The adducts of α,β -chalcones, 1,3-diaryl-2,3-di(tosyloxy)-1-acetone **14** (two of them were new compounds), were prepared using the reagents **10**, **11** and *N*-[4-hydroxyl(tosyloxy)iodobenzyl]pyridinium tetrafluoroborate **4** respectively. The yields of compounds **14** from reagents **10**, **11** were also found to be higher than that from reagent **4**. Finally, 1-phenyl-4,5-diarylpyrazoles (two of them were new compounds) were prepared from **14** and phenylhydrazine by cyclization reaction. After the addition reaction, the reagents were transformed into the corresponding ion-supported iodobenzenes, which could be easily recovered and regenerated with no lost of the addition reaction activity.

Keywords task-specific ionic liquid; [hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene; pyridine; 1-phenyl-4,5-diarylpyrazoles; chalcone; synthesis

* E-mail: zhangjizhen_9@aliyun.com

Received October 15, 2014; revised December 5, 2014; published online January 13, 2015.

羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯([hydroxyl(tosyloxy)-iodo]benzene, HTIB)是一种不吸湿的稳定晶体试剂, 又称 Koser's 试剂, 可以在自然条件下无需特殊保护地用于有机合成。但是, HTIB 试剂反应后转化成液体的碘苯, 需用层析法与产物分离, 浪费资源, 污染环境。为克服这些不足, Seiichiro 等^[1]制备了聚苯乙烯负载 HTIB 试剂, 此类试剂反应后只需简单过滤、洗涤等操作, 就可与产物分离, 且再生后循环使用仍保持较高的反应活性。但聚苯乙烯负载 HTIB 试剂功能基含量低、即使是线型的聚合物试剂在有些溶剂中也不溶解, 反应只能在两相中进行, 反应时间较长、反应活性差甚至不反应, 从而限制了聚合物负载 HTIB 试剂在有机合成中的应用。

近年来针对特定反应而设计的功能性离子液体及其在有机合成中的应用已经成为离子液体研究领域的热点^[2-6]。功能性离子液体显示出了更高的反应收率和选择性, 容易回收再生利用, 而反应活性几乎不变, 在液相有机合成领域显示出了广泛的应用前景。将功能化基团引入到离子液体的阳离子或阴离子上, 赋予离子液体专一功能^[2]。功能化离子液体的合成是离子液体在绿色化学中发挥作用的重要途径。Handy 等^[7]合成了二种离子液体负载的含酯基的有机高价碘 Koser's 试剂 **1a** 和 **1b**(粘稠液体)(图 1), 在超声波作用下 **1a** 和 **1b** 实现了酮的 α 位氢被对甲苯磺酰氧基取代的反应, 相对于未负载的 Koser's 试剂, 反应速度更快, 收率也更高。其中以双(三氟甲基磺酰)亚胺为阴离子的试剂 **1a** 在反应后产生的离子负载碘苯, 与预期产物在很多溶剂中共溶, 只能依靠色谱分离, 掩盖了离子负载 HTIB 试剂的潜在优势。由此, Handy 等^[7]利用离子液体具有物理性质可变的优点, 当选定阴离子是对甲苯磺酰氧基时, 则可以用醚将离子负载碘苯沉淀出来, 通过简单的过滤就能将其回收 95% 以上。回收的离子负载碘苯再次氧化为试剂 **1b**, **1b** 再和具有 α 位氢的酮发生对甲苯磺酰氧基反应, 离子负载碘苯再次回收, 反复回收再生多次, 试剂活性基本保持不变。本课题组用三种方法高产率的制备了一种新型离子液体负载 HTIB 试剂 **2**(粘稠液体)(图 1)^[8,9], 以乙腈或者离子液体为溶剂, 在微波作用下具有 α -氢的酮和该试剂反应, 酮中的 α 氢原子被对甲苯磺酰氧基取代^[8], 反应产率很高, 试剂回收再生重复利用多次活性几乎保持不变。二种新的吡啶盐负载 HTIB 试剂 **3** 和 **4**(图 1)用于 2-取代酚的 4-位对甲苯磺酰氧基化反应获得了成功, 试剂可以再生循环使用^[10]。离子负载试剂除了具有高聚物负载试剂容易回收多次循环使用的优点之外, 还具有高聚物负载试剂所不具备的一些显著的优点: 单位负载量高, 反应速度快、选择性和收率高, 溶解能力强, 成

均相反应等。

图 1 离子负载 HTIB 的构造式

Figure 1 Constitutional formulas of ion-supported HTIB

离子液体负载 HTIB 试剂 **1a**, **1b** 和 **2** 在常温下是粘稠液体, 给使用和纯化带来了不便, 另外 **1a** 和 **1b** 含有酯基, 在一定条件下, 酯基容易发生水解, 限制了它的应用。虽然离子负载 HTIB 试剂 **3** 和 **4** 在室温下是固体, 但是, 试剂 **3** 中的酰胺键在强酸强碱中容易水解, 另外, 在双(三氟乙酰氧基)碘苯(PIFA)诱发乙酰苯胺的对位乙酰氧基化反应中^[11], 苯基碘正离子的生成正是通过 PIFA 作用乙酰苯胺中的氨基氢来完成的, 如果制备类似的含酰胺键的离子负载 PIFA 试剂, 势必对该类反应产生影响无法按原有方向进行^[12]。试剂 **4** 中的亚甲基虽然比酰胺键稳定, 然而, 该试剂却有较强的吸湿性, 室温自然放置数小时即变为粘稠的液态。这种吸湿性也正是吡啶离子液体的共性之一。吸湿性的存在, 使得试剂 **4** 的使用储存不便。

本文通过吡啶阳离子和苯环共轭, 并改变阴离子的结构, 提高离子负载 HTIB 试剂的熔点, 并试图使得室温自然放置没有吸湿性。阴离子采用 BF_4^- , SbF_6^- 和 TsO^- , 合成了三种离子负载 HTIB 新试剂, 室温下全部是固体, 三种吡啶盐负载共轭试剂没有吸湿性。研究了离子负载 HTIB 试剂对 α,β -查尔酮及其衍生物的加成反应, 成功地在碳碳双键上引入二个对甲苯磺酰氧基, 然后和苯胺发生环合反应制备了 1-苯基-4,5-二芳基吡唑。

1 结果与讨论

1.1 离子负载 HTIB 试剂制备方法的比较

HTIB 试剂的制备方法有配体交换法^[13-15]和一锅

法^[17]. 前者是指二醋酸碘苯试剂和对甲苯磺酸一水合物发生配体交换反应, 生成 HTIB 试剂; 后者是碘苯在间氯过氧化苯甲酸氧化下, 和对甲苯磺酸一水合物发生一步反应制得. 离子负载 HTIB 试剂采用两种方法合成, 都取得了成功, 但是配体交换法的总产率和一锅法相比要低, 反应时间也比较长, 条件的控制也没有一锅法容易掌握, 因此采用一锅法制备了离子负载 HTIB 试剂.

1.2 *N*-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡啶盐的合成

离子液体的熔点和阳离子或者阴离子的结构有关, 有机阳离子的体积越大, 电荷越分散, 分子对称性越差, 则离子液体的熔点越低; 阴离子体积越大, 则离子晶体堆积紧密度越小, 离子晶体晶格能下降, 熔点降低. 例如, 阳离子为 1-甲基-3-乙基咪唑的离子液体熔点有以下顺序: $\text{PF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{SbF}_6^-$ ^[17]. 如果氟化物中心原子属于不同周期、不同族的, 熔点次序是 $\text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ ^[18]. 如果改变阳离子和阴离子的结构, 使得离子负载 HTIB 试剂在常温下是固体, 有利于纯化和使用. 离子负载 HTIB 试剂 **2** 在常温下是液体, 而离子负载 HTIB 试剂 **4** 在常温下是固体. 这二个试剂阴离子都是四氟硼酸根, 结构上的区别就在于有机阳离子, 前者是 1-甲基咪唑, 而后者是吡啶, 并且都是有机阳离子和苯环之间由亚甲基相连. 吡啶的对称性比 1-甲基咪唑好, 对称性好越易形成规则结构的晶体, 所以后者的熔点较高. 但是离子负载 HTIB 试剂 **4** 具有吸湿性, 放置一段时间就会变成很粘的半固体. 吡啶中的氮原子直接与苯环相连, 形成的季铵盐吡啶环和苯环共轭, 分子的刚性增强, 熔点会提高. 基于此设想合成离子负载共轭 HTIB 试剂, 如果在常温下既是固体, 又不具有吸湿性, 将具有重要意义. 按照如 Scheme 1 所示路线合成离子负载共轭 HTIB 试剂, 从化合物 **5** 得到化合物 **6** 属于改进的 Zincke's 反应.

图式 1 *N*-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡啶盐的合成路线
Scheme 1 The synthesis route of *N*-(4-hydroxy(tosyloxy)iodophenyl)pyridinium salts

实验表明, 吡啶盐负载共轭 HTIB 试剂于自然条件下能稳定存在, 在空气中没有吸湿性, 这可能是由于共轭结构电子离域而使试剂趋于稳定. 经过荧光检测, 这种新型离子负载共轭 HTIB 试剂具有荧光.

1.3 阴离子交换反应溶剂的选择

Qian 等^[19]报道了以丙酮为溶剂, 通过溴化 1-甲基-3-(4-碘苯基)咪唑盐和 NaBF_4 反应制备 1-甲基-3-(4-碘苯基)咪唑四氟硼酸盐, 需要回流 60 h. 该方法利用了产物 1-甲基-3-(4-碘苯基)咪唑四氟硼酸盐溶于丙酮, 而生成的 NaBr 不溶于丙酮的特点, 使反应向生成物方向移动. 由于反应物溴化 1-甲基-3-(4-碘苯基)咪唑盐和 NaBF_4 在丙酮中的溶解度较小, 所以反应时间长. 本文中的反应物氯化 *N*-(4-碘苯基)吡啶盐 **6** 和无机盐 NaSbF_6 , NaBF_4 以及有机盐 TsONa 在丙酮中的溶解度也较小, 若采用丙酮作溶剂反应时间也很长. 由于反应物 **6** 和无机盐、 TsONa 易溶于水, 而产物 **7**, **8**, **9** 在水中溶解度较小. 反应物 **6** 直接以水为溶剂发生阴离子交换, 随着反应的进行, 产物会不断析出, 室温反应 30 min 就可得到产物(Scheme 1), 收率很高, 反应时间大大缩短.

1.4 化合物 15 合成路线的探讨

HTIB 试剂和查尔酮及其衍生物中的碳碳双键加成, 在查尔酮及其衍生物的碳碳双键上引入二个对甲苯磺酰氧基生成 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮^[20]. 对甲苯磺酰氧基是非常好的离去基团, 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮和苯肼发生环合反应生成 1-苯基-4,5-二芳基吡唑^[20]. 本文尝试了离子负载 HTIB 试剂 **10**, **11**, **4** 和查尔酮及其衍生物中的碳碳双键加成, 成功地得到了 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮, 随后和苯肼发生环合, 制备了 1-苯基-4,5-二芳基吡唑(Scheme 2).

图式 2 1-苯基-4,5-二芳基吡唑的合成路线

Scheme 2 The synthetic route of 1-phenyl-4,5-diarylpyrazoles

首先由查尔酮及其衍生物 **13** 和离子负载 HTIB 试剂 **10**, **11**, **4** 发生加成反应, 得到产物 **14**, 结果见表 1. 实验结果发现离子负载 HTIB 试剂 **10**, **11** 和化合物 **13** 加成反应的产率较高, 这可能是试剂 **10**, **11** 中的吡啶环和苯环共轭, 杂环的正电荷通过共轭体系传递到三价碘原

子,使得试剂的反应活性更强.

查尔酮及其衍生物 **13** 和吡啶盐负载 HTIB 试剂 **10**, **11**, **4** 发生加成反应可能的机理如 Scheme 3 所示. 离子负载 HTIB 试剂 **10**, **11**, **4** 作为亲电试剂和查尔酮及其衍生物 **13** 中的碳碳双键发生亲电加成反应, 形成环状的有机碘中间体 **16** 和(或者)**17**. 然后 TsO^- 作为亲核试剂从中间体 **16** 和(或者)**17** 的反面进攻碳原子, 得到羟基碘化物中间体 **18**. 在对甲苯磺酸作用下, **18** 中的羟基得到一个质子, 随后脱去一分子水, 形成中间体 **19**, 最后发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应得到 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮 **14**. 决定反应速度的可能是亲电加成反应和最后一步的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应. 如果苯环的对位连有推电子基团, 对于亲电加成反应是有利的, 对于最后一步的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应是不利的; 如果苯环的对位连有吸电子基团, 对于亲电加成反应是不利的, 对于最后一步的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应是有利的. 从实验的结果看, 苯环上连有推电子的甲氧基和连有吸电

子的卤素产率相差不大(表 1). 由于取代基在苯环的对位, 空间位阻对反应活性的影响不明显.

加成产物 **14** 和盐酸苯肼溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺中, 然后加热回流, 溶液的颜色加深, 变成深黄色. 粗产物经过纯化得到 1-苯基-4,5-二芳基吡唑, 结果见表 2.

加成产物与盐酸苯肼反应可能的机理如 Scheme 4 所示. 苯肼作为亲核试剂进攻化合物 **14** 的 β 碳, 发生亲核取代反应, 得到中间体 **20**, 然后发生 1,2-芳基迁移, 得到中间体 **21**, 随后发生亲核加成反应, 得到五元环的中间体 **22**, 最后脱掉一分子的水, 得到 1-苯基-4,5-二芳基吡唑 **15**.

1.5 离子负载 HTIB 试剂 **10** 的再生

查尔酮及其衍生物和离子负载 HTIB 试剂 **10** 发生加成反应之后, 试剂 **10** 转化成离子负载碘苯(固体)

图式 3 查尔酮及其衍生物和吡啶盐负载 HTIB 试剂加成反应机理

Scheme 3 Proposed mechanism of addition reaction of α,β -chalcones and pyridinium salts supported HTIB reagents

表 1 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮 **14** 的合成

Table 1 Synthesis of 1,3-diaryl-2,3-di(tosyloxy)-1-acetones **14**

Compd	Ar	Ar'	Time/h	Yield/%			m.p./°C
				Reagent 4	Reagent 10	Reagent 11	
14a	C_6H_5	C_6H_5	13	68.8	78.5	76.1	133.7~135.9 (134~136 ^[20])
14b	C_6H_5	4- BrC_6H_4	14	61.3	73.3	70.5	111.2~113 (110~112 ^[20])
14c	C_6H_5	4-MeOC $_6\text{H}_4$	12	71.5	82.1	81.7	141.2~141.6 (138~140 ^[20])
14d	4-ClC $_6\text{H}_4$	C_6H_5	12	70.7	80.2	77.9	107.3~111.0 (108~110 ^[20])
14e	4-ClC $_6\text{H}_4$	4-MeOC $_6\text{H}_4$	13	66.9	75.6	74.4	143.7~144.8
14f	4-ClC $_6\text{H}_4$	4-BrC $_6\text{H}_4$	13	63.8	74.8	73.2	134.6~135.6

表 2 1-苯基-4,5-二芳基吡唑 **15** 的合成

Table 2 Synthesis of 1-phenyl-4,5-diarylpyrazoles **15**

Compd.	Ar	Ar'	Time/h	Yield/%	m.p./°C
15a	C_6H_5	C_6H_5	3	72.5	208.3~211.2 (209~210 ^[20])
15b	C_6H_5	4-BrC $_6\text{H}_4$	3	66.4	187.0~189.4 (189~190 ^[20])
15c	C_6H_5	4-MeOC $_6\text{H}_4$	3	69.5	148.6~150.9 (150~151 ^[20])
15d	4-ClC $_6\text{H}_4$	C_6H_5	3	66.8	200~201 (201~202 ^[21])
15e	4-ClC $_6\text{H}_4$	4-MeOC $_6\text{H}_4$	3	70.3	155.1~157.4
15f	4-ClC $_6\text{H}_4$	4-BrC $_6\text{H}_4$	3	83.8	193.2~194.8

图式 4 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮环合反应机理

Scheme 4 Proposed mechanism of cyclization reaction of 1,3-diaryl-2,3-di(tosyloxy)-1-acetone

[*N*-(4-碘苯基)吡啶对甲苯磺酸盐 7]. 由于离子负载碘苯 7 在乙醚中难溶, 加成反应之后, 旋蒸除掉溶剂, 加入乙醚使产物溶解, 而离子负载碘苯 7 以固体形式析出, 通过抽滤从反应体系中分离, 并且可以再转化成离子负载 HTIB 试剂 10 (Scheme 5). 再生的试剂 10 用于查尔酮的加成反应, 产率几乎不变, 结果见表 3. 其它离子负载 HTIB 试剂也可以再生循环使用, 反应活性也几乎保持不变.

图式 5 离子负载 HTIB 试剂 10 的再生

Scheme 5 The regeneration of the ion-supported HTIB reagent 10

表 3 再生离子负载 HTIB 试剂 10 用于 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮的合成

Table 3 Syntheses of 1,3-diaryl-2,3-di(tosyloxy)-1-acetone with regenerative ion-supported HTIB reagent 10

Entry	1	2	3
Yield/%	78.4	78.3	78.1

2 结论

N-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡啶盐 10, 11 和 12 是离子负载 HTIB 共轭新试剂, 在常温下都是固体, 三种试剂都没有吸湿性. 通常的吡啶盐离子液体都具有吸湿性, 而吡啶盐负载 HTIB 共轭新试剂 10, 11 和 12 却没有吸湿性, 可能是因为苯环和吡啶环形成 π - π 共轭体系的原因. 离子负载 HTIB 共轭试剂 10 熔点最高, 其它二个离子负载 HTIB 共轭试剂熔点相差不大. *N*-(4-碘苯基)吡啶盐 7, 8 和 9 也是新化合物, 当阴离子相同

时, 吡啶环和苯环共轭化合物的熔点比吡啶环和苯环用亚甲基相连的化合物熔点高很多; 当阳离子相同时, 熔点次序是 $\text{TsO}^- > \text{SbF}_6^- > \text{BF}_4^-$. 查尔酮及其衍生物和离子负载 HTIB 试剂可以发生加成反应, 得到 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮, 其中 14e 和 14f 是新化合物, 共轭试剂和查尔酮及其衍生物的加成产率较高, 查尔酮苯环对位取代基对产率影响不明显. 离子负载 HTIB 试剂 10, 11, 12 和 4 反应后都转化成离子负载碘苯, 通过抽滤即可与产物分离, 而回收的离子负载碘苯可以再转化成离子负载 HTIB 试剂 10, 11, 12 和 4, 继续用于查尔酮及其衍生物的加成, 反应活性几乎保持不变. 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮和苯肼发生环合反应, 得到 1-苯基-4,5-二芳基吡唑 15, 其中 15e 和 15f 是新化合物.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

WRS-1B 型数字显微熔点仪(上海精密科学仪器有限公司), 温度未校正; Avance III 400 型超导傅里叶变换核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司), TMS 为内标; PROTÉGÉ 460 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), 溴化钾压片法; HP5989B 型质谱仪(美国 Agilent 公司); EA2400 II 型元素分析仪(美国 Perkin Elmer 公司).

试剂和溶剂均为化学纯或分析纯, 薄层层析采用青岛海洋化工厂生产的 GF254 硅胶, 固体试剂除非特别说明外, 未经纯化直接使用; 吡啶, 乙腈经氢化钙干燥后使用.

3.2 实验过程

3.2.1 氯化 *N*-(2',4'-二硝基苯基)吡啶盐(5)的合成

20.26 g (100 mmol) 2,4-二硝基氯苯和 7.99 g (101 mmol) 吡啶加入 75 mL 无水丙酮中, 搅拌下回流 15 h. 抽滤得到沉淀, 滤饼用无水丙酮洗涤 3 次. 固体放于真空干燥器中干燥, 得白色粉末 22.62 g, 产率 80.3%. m.p. 194.0~195.0 °C (lit.^[22] 197.0~200.0 °C); ^1H NMR (500 MHz, D_2O) δ : 9.28 (s, 1H, ArH), 9.06 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, PyH), 8.81~8.83 (m, 2H, PyH, ArH), 8.25~8.27 (m, 2H, PyH), 8.12~8.14 (m, 1H, ArH); ^{13}C NMR (125 MHz, D_2O) δ : 149.6, 149.1, 145.3 (2C), 142.8, 138.6, 131.1, 130.5, 128.4 (2C), 122.6.

3.2.2 氯化 *N*-(4'-碘苯基)吡啶盐(6)的合成

5.63 g (20 mmol) 氯化 *N*-(2',4'-二硝基苯基)吡啶盐 5 和 8.76 g (40 mmol) 对碘苯胺加入 50 mL 乙醇中, 氮气保护下回流反应 20 h. 反应结束后, 旋蒸回收乙醇, 水洗残余固体, 过滤除掉不溶物, 合并水洗液. 用乙酸乙酯

洗涤水洗液至有机层颜色不再变深, 分出水层, 将其旋蒸除掉水, 得浅黄色固体, 干燥, 得浅黄色粉末 3.37 g, 产率 53.0%. m.p. 266.0 ~ 268.0 °C (lit.^[23] m.p. > 260 °C); ¹H NMR (500 MHz, D₂O) δ : 9.00 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, PyH), 8.64 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, PyH), 8.13~8.16 (m, 2H, PyH), 8.02 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 7.42 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH); ¹³C NMR (125 MHz, D₂O) δ : 146.8, 144.2, 142.3, 139.6, 128.2, 125.7, 97.3.

3.2.3 *N*-(4-碘苯基)吡啶对甲苯磺酸盐(7)的合成

3.18 g (10 mmol)氯化*N*-(4-碘苯基)吡啶盐(6)溶于水配成饱和溶液, 向该溶液中加入 1.94 g (10 mmol)对甲苯磺酸钠的 25 mL 水溶液, 室温搅拌 30 min, 抽滤, 固体用 10 mL 水洗一次, 烘干得淡黄色粉末 4.09 g, 产率 90.2%. m.p. 228.0 ~ 230.1 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.31 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.78 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, 吡啶鎓盐-H), 8.30 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.13 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.68 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, PyH), 7.47 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.11 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 2.28 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.6, 146.2, 145.3, 138.5, 138.1, 134.3, 131.5, 129.0, 128.5, 126.0, 96.8, 21.3; IR (KBr) ν : 3060, 1626, 1474, 1189, 1012, 833, 782, 688, 571 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 282.0 ([M⁺-TsO⁻], 24), 203.0 ([*p*-IC₆H₅]⁺, 4), 155.0 ([M-TsO⁻-I]⁺, 27), 79.1 ([C₅H₅N]⁺, 38). Anal. calcd for C₁₈H₁₆INO₃S: C 47.69, H 3.56, I 28.00, N 3.09, S 7.07; found C 47.75, H 3.55, I 27.94, N 3.08, S 7.09.

3.2.4 *N*-(4-碘苯基)吡啶四氟硼酸盐(8)的合成

与化合物 7 的合成类似, 氯化*N*-(4-碘苯基)吡啶盐(6)和四氟硼酸钠发生阴离子交换, 得淡黄色粉末, 产率 90.0%. m.p. 180.4 ~ 182.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.31 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.78 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, 吡啶鎓盐-H), 8.31 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.68 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.3, 145.3, 142.9, 139.4, 128.6, 127.3, 98.9; IR (KBr) ν : 1626, 1474, 1124, 1084, 834, 781, 686, 533 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 282.0 ([M⁺-BF₄⁻], 11), 203.0 ([*p*-IC₆H₅]⁺, 6), 155.1 ([M-BF₄⁻-I]⁺, 7), 79.1 ([C₅H₅N]⁺, 18). Anal. calcd for C₁₁H₉BF₄IN: C 35.81, H 2.46, F 20.60, I 34.40, N 3.80; found C 35.76, H 2.47, F 20.55, I 34.45, N 3.81.

3.2.5 *N*-(4-碘苯基)吡啶六氟锑酸盐(9)的合成

与化合物 7 的合成类似, 氯化*N*-(4-碘苯基)吡啶盐(6)和六氟锑酸钠发生阴离子交换, 得淡黄色粉末, 产率 89.9%. m.p. 210.0 ~ 212.0 °C; ¹H NMR (400 MHz,

DMSO-*d*₆) δ : 9.31 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.78 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, 吡啶鎓盐-H), 8.30 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.68 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.3, 145.3, 142.9, 139.4, 128.6, 127.3, 98.9; IR (KBr) ν : 1625, 1475, 1402, 1003, 835, 775, 682 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 282.0 ([M⁺-SbF₆⁻], 15), 203.0 ([*p*-IC₆H₅]⁺, 20), 155.0 ([M-SbF₆⁻-I]⁺, 10), 79.1 ([C₅H₅N]⁺, 3); Anal. calcd for C₁₁H₉F₆INSb: C 25.51, H 1.75, F 22.01, I 24.51, N 2.70; found C 25.54, H 1.75, F 21.96, I 24.55, N 2.69.

3.2.6 *N*-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡啶对甲苯磺酸盐(10)的合成

在磁力搅拌下, 2.88 g (6.35 mmol)化合物 7 和 1.33 g (6.96 mmol) TsOH·H₂O 溶解于 20 mL 无水乙腈中, 然后加入 1.42 g (6.99 mmol) 85%的间氯过氧苯甲酸, 氮气保护下搅拌反应. 反应结束后, 旋蒸除去溶剂, 残余固体用无水乙醚洗涤, 于真空干燥箱中 30 °C 烘干, 得浅黄色固体 3.78 g, 产率 92.7%. m.p. 88.0 ~ 90.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.30 (d, $J=4.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.77 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, 吡啶鎓盐-H), 8.29 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.12 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.67 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 4H, ArH), 7.10 (d, $J=8.0$ Hz, 4H, ArH), 2.27 (s, 6H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.8, 145.7, 144.9, 142.4, 138.9, 137.6, 128.1, 128.1, 126.8, 125.5, 98.5, 20.8; IR (KBr) ν : 3449, 1474, 1189, 1147, 1034, 833, 683, 562/cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 281.9 ([M-TsO⁻-OTs-OH]⁺, 14), 172.0 ([TsOH]⁺, 100), 91.1 ([CH₃C₆H₄]⁺, 100), 79.0 ([C₅H₅N]⁺, 18). Anal. calcd for C₂₅H₂₄INO₇S₂: C 46.81, H 3.77, I 19.78, N 2.18, S 10.00; found C 46.85, H 3.76, I 19.81, N 2.17, S 9.98.

3.2.7 *N*-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡啶四氟硼酸盐(11)的合成

以*N*-(4-碘苯基)吡啶四氟硼酸盐(8)为原料, 与化合物 10 的合成类似, 得淡黄色固体, 产率 88.7%. m.p. 60.1 ~ 62.3 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.29 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.77 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, 吡啶鎓盐-H), 8.28 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.11 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.67 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.48 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.13 (d, $J=4.0$ Hz, 2H, ArH), 2.29 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.9, 145.0, 144.9, 142.5, 139.0, 138.2, 128.3, 128.2, 126.9, 125.6, 98.5, 20.9; IR (KBr) ν : 3414, 3068, 1623, 1474, 1403, 1120, 1043, 823, 685, 565 cm⁻¹; MS (EI,

70eV) m/z (%): 282.0 ($[M-BF_6^- - OTs-OH]^+$, 6), 172.1 ($[TsOH]^+$, 99), 91.1 ($[CH_3C_6H_4]^+$, 100), 79.1 ($[C_5H_5N]^+$, 31). Anal. calcd for $C_{18}H_{17}BF_4INO_4S$: C 38.81, H 3.08, F 13.64, I 22.78, N 2.51, S 5.76; found C 38.76, H 3.09, F 13.67, I 22.83, N 2.50, S 5.75.

3.2.8 *N*-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡啶六氟锑酸盐(**12**)的合成

以 *N*-(4-碘苯基)吡啶六氟锑酸盐(**9**)为原料, 与化合物 **10** 的合成类似, 得淡黄色固体, 产率 84.8%. mp. 59.0~61.0 °C; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.31 (d, $J=4.4$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.78 (t, $J=6.4$ Hz, 1H, 吡啶鎓盐-H), 8.30 (t, $J=5.6$ Hz, 2H, 吡啶鎓盐-H), 8.12 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 7.68 (d, $J=6.8$ Hz, 2H, ArH), 7.47 (d, $J=6.4$ Hz, 2H, ArH), 7.11 (d, $J=6.4$ Hz, 2H, ArH), 2.29 (s, 3H, CH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.9, 145.1, 144.9, 142.5, 138.9, 138.1, 128.3, 128.2, 126.9, 125.6, 98.5, 20.9; IR (KBr) ν : 3446, 1695, 1632, 1575, 1476, 1418, 1400, 1305, 1187, 836, 682, 558 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV), m/z (%): 282.0 ($[M-SbF_6^- - OTs-OH]^+$, 1), 172.0 ($[TsOH]^+$, 5), 91.1 ($[CH_3C_6H_4]^+$, 100), 79.1 ($[C_5H_5N]^+$, 25). Anal. calcd for $C_{18}H_{17}F_6INO_4SSb$: C 30.62, H 2.43, F 16.14, I 17.97, N 1.98, S 4.54; found C 30.57, H 2.44, F 16.17, I 18.01, N 1.97, S 4.53.

3.2.9 1,3-二芳基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮(**14**)的合成

将 0.51 g (2.45 mmol) 查尔酮 **13a** 溶于 30 mL 无水乙腈中, 加入 3.15 g (4.91 mmol) 离子负载 HTIB 试剂 **10**. 磁力搅拌下加热回流 13 h, TLC 跟踪反应进程[展开剂: V (石油醚): V (乙酸乙酯)=6:1]. 反应结束后, 旋蒸除去乙腈. 残余固体用乙醚洗涤, 过滤回收滤饼, 所得滤饼再用乙醚洗涤三次(固体回收率 92.7%, 用于试剂的再生). 合并滤液, 滤液浓缩后的残余固体用水洗涤, 除去对甲苯磺酸, 用乙腈重结晶, 得白色固体 **14a** 1.07 g, 产率 78.5%. 其他衍生物用相似的方法制备. 用离子负载 HTIB 试剂 **11** 或者 **4** 代替 **10** 发生同样的加成反应, 产率见表 1.

1,3-二苯基-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮(**14a**): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.76 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.71 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH), 7.45 (dd, $J=7.6, 8.4$ Hz, 3H, ArH), 7.32 (t, $J=7.6$ Hz, 3H, ArH), 7.23 (d, $J=10.0$ Hz, 4H, ArH), 7.19 (d, $J=5.2$ Hz, 2H, ArH), 7.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 5.05 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃).

1-苯基-3-(4-溴苯基)-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮(**14b**): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.76 (d, $J=8.4$ Hz,

2H, ArH), 7.65 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.42 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.29 (d, $J=8.8$ Hz, 3H, ArH), 7.22~7.25 (m, 2H, ArH), 7.19~7.23 (m, 4H, ArH), 7.13 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 6.99 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 5.00 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃).

1-苯基-3-(4-甲氧苯基)-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮(**14c**): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.74 (dd, $J=8.4, 7.2$ Hz, 4H, ArH), 7.45 (dd, $J=7.2, 8.0$ Hz, 3H, ArH), 7.30 (dd, $J=8.0, 11.6$ Hz, 3H, ArH), 7.27 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArH), 7.11 (dd, $J=8, 8.8$ Hz, 4H, ArH), 6.97 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 6.65 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 4.99 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃).

3-苯基-1-(4-氯苯基)-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮(**14d**): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.76 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.65 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.42 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.25~7.33 (m, 5H, ArH), 7.09~7.21 (m, 6H, ArH), 6.99 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 5.00 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃).

3-(4-甲氧苯基)-1-(4-氯苯基)-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮(**14e**): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.80 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.68 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 7.46 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.29~7.34 (m, 4H, ArH), 7.16 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.10 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 6.97 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 6.68 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 4.96 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 3.75 (d, $J=7.0$ Hz, 3H, OCH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 193.3, 159.9, 145.1, 144.8, 140.0, 133.8, 133.6, 133.0, 130.5, 130.1, 129.5 (2C), 128.9, 128.3, 127.9, 122.9, 114.6, 99.4, 57.1, 55.2, 21.7, 21.7; IR (KBr) ν : 2987, 2901, 1674, 1515, 1377, 1195, 1182, 814 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 323.1 ($[p-Cl-C_6H_4COCHOTs]^+$, 2), 291.1 ($[p-CH_3OC_6H_4CHOTs]^+$, 3), 289 ($[PhCOCHOTs]^+$, 68), 272.1 ($[M-2TsO]^+$, 6), 261.1 ($[PhCHOTs]^+$, 10), 172 ($[TsOH]^+$, 11), 139.1 ($[p-Cl-C_6H_4CO]^+$, 100), 111.1 ($[p-Cl-C_6H_4]^+$, 58). Anal. calcd for $C_{30}H_{27}ClO_8S_2$: C 58.58, H 4.42, Cl 5.76, S 10.43; found C 58.69, H 4.43, Cl 5.75, S 10.41.

1-(4-氯苯基)-3-(4-溴苯基)-2,3-二对甲苯磺酰氧基-1-丙酮(**14f**): 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.79 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.72 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH), 7.39~7.53 (m, 3H, ArH), 7.29~7.36 (m, 3H, ArH), 7.17 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.11 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.06 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 5.04 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 3H,

CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 194.1, 145.2, 145.1, 135.3, 134.8, 133.8, 133.5, 132.9, 130.6, 129.9, 129.6, 129.2, 128.7 (2C), 128.3, 127.7, 99.3, 57.0, 21.7 (2C); IR (KBr) ν: 3070, 1675, 1597, 1490, 1384, 1194, 1175, 862, 814 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 323.2 ([*p*-ClC₆H₄COCHOTs]⁺, 5), 339.1 ([*p*-BrC₆H₄CHOTs]⁺, 9), 289 ([PhCOCHOTs]⁺, 6), 172.1 ([TsOH]⁺, 7), 139.0 ([*p*-ClC₆H₄CO]⁺, 17). Anal. calcd for C₂₉H₂₄Br ClO₇S₂: C 52.46, H 3.64, Br 12.03, Cl 5.34, S 9.66; found C 52.54, H 3.65, Br 12.01, Cl 5.33, S 9.64.

3.2.10 1-苯基-4,5-二芳基吡唑(15)的合成

将 0.42 g (0.76 mmol) 化合物 **14a** 和 0.22 g (1.52 mmol) 盐酸苯肼溶于 20 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺中, 加热回流 3 h, 溶液的颜色加深, 变成深黄色. 反应结束后将混合物倒入冰水中, 不断搅拌, 出现大量的固体, 用二氯甲烷萃取(50 mL×3), 合并有机相, 无水硫酸钠干燥. 过滤除去干燥剂, 溶液旋蒸后得到粗产品, 经制备薄层色谱分离[展开剂: *V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=10:1], 得到淡黄色固体 0.16 g, 产率 72.5%. 其他衍生物用相似的方法合成.

1,4,5-三苯基吡唑(**15a**)^[24]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.91 (s, 1H, C₃H), 7.27~7.34 (m, 5H, ArH), 7.24 (d, *J*=6.4 Hz, 4H, ArH), 7.20 (dd, *J*=7.8, 6.8 Hz, 4H, ArH), 7.15 (d, *J*=6.8 Hz, 2H, ArH).

1,5-二苯基-4-(4-溴苯基)吡唑(**15b**)^[20]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.89 (s, 1H, C₃H), 7.34~7.38 (m, 3H, ArH), 7.27~7.32 (m, 5H, ArH), 7.22 (d, *J*=8.0 Hz, 2H, ArH), 7.13 (d, *J*=6.4 Hz, 2H, ArH), 7.07 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH).

1,5-二苯基-4-(4-甲氧苯基)吡唑(**15c**)^[25]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.87 (s, 1H, C₃H), 7.27~7.32 (m, 5H, ArH), 7.24 (d, *J*=8.4 Hz, 3H, ArH), 7.14 (dd, *J*=3.6, 6.4 Hz, 4H, ArH), 6.80 (d, *J*=8.8 Hz, 2H, ArH), 3.79 (s, 3H, OCH₃).

1,4-二苯基-5-(4-氯苯基)吡唑(**15d**): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.90 (s, 1H, C₃H), 7.29~7.35 (m, 3H, ArH), 7.27~7.28 (m, 2H, ArH), 7.24 (d, *J*=1.6 Hz, 3H, ArH), 7.21 (dd, *J*=6.0, 6.4 Hz, 4H, ArH), 7.07 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH).

1-苯基-4-(4-甲氧苯基)-5-(4-氯苯基)吡唑(**15e**)^[26]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.84 (s, 1H, C₃H), 7.29~7.31 (m, 3H, ArH), 7.21~7.23 (m, 3H, ArH), 7.11 (d, *J*=8.8 Hz, 3H, ArH), 7.06 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 6.82 (d, *J*=8.8 Hz, 2H, ArH), 3.79 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 158.5, 139.9, 137.6, 134.5, 131.8, 129.7,

129.3, 129.0, 128.9, 128.6, 127.5, 125.3, 124.9, 122.5, 114.1, 55.3; IR (KBr) ν: 2961, 2922, 1512, 1489, 1379, 1251, 832, 767, 693 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 362.2 ([M⁺+2], 49), 360.2 ([M⁺], 100), 345.2 ([M-CH₃]⁺, 32), 77.1 ([C₆H₅]⁺, 38). Anal. calcd for C₂₂H₁₇ClN₂O: C 73.23, H 4.75, Cl 9.83, N 7.76; found C 73.32, H 4.74, Cl 9.84, N 7.74.

1-苯基-5-(4-氯苯基)-4-(4-溴苯基)吡唑(**15f**): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.89 (s, 1H, C₃H), 7.30~7.36 (m, 3H, ArH), 7.27~7.29 (m, 2H, ArH), 7.21~7.25 (m, 5H, ArH), 7.13 (d, *J*=8.4 Hz, 3H, ArH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 139.9, 139.6, 139.4, 132.3, 131.4, 131.3, 130.4, 129.6, 129.4, 129.2, 128.9, 128.8, 127.4, 125.2, 121.4; IR (KBr) ν: 2920, 2851, 1594, 1495, 1446, 1378, 827, 761, 698 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) *m/z* (%): 408.2 ([M⁺], 1), 331.2 ([M-C₆H₅]⁺, 100), 333.2 ([M+2-C₆H₅]⁺, 43), 329.2 ([M-Br]⁺, 68), 77.1 ([C₆H₅]⁺, 85). Anal. calcd for C₂₁H₁₄BrClN₂: C 61.56, H 3.44, Br 19.50, Cl 8.65, N 6.84; found C 61.47, H 3.45, Br 19.53, Cl 8.63, N 6.86.

3.2.11 离子负载 HTIB 试剂的回收再生

回收的 *N*-(4-碘苯基)吡唑对甲苯磺酸盐 **7** 在间氯过氧苯甲酸氧化下和对甲苯磺酸反应制得 *N*-[4-羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯基]吡唑对甲苯磺酸盐(**10**), 产率 92.1%, 氢谱和碳谱数据和化合物 **10** 相同. 回收的 *N*-(4-碘苯基)吡唑四氟硼酸盐(**8**(回收率 94.1%) 和 *N*-(4-碘苯基)吡唑四氟硼酸盐(回收率 93.5%) 发生类似反应, 也得到相应的试剂, 产率分别为 88.5% 和 85.8%.

辅助材料(Supporting Information) 化合物的 ¹H NMR, ¹³C NMR, IR 及 EIMS 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Seiichiro, A.; Sakuratani, K.; Togo, H. *Synlett* **2001**, 22.
- [2] Davis, J. H. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1072.
- [3] Miao, W.-S.; Chan, T.-H. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 897.
- [4] Miao, W.-S.; Chan, T.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1711.
- [5] Wu, L.-Y.; Yan, Z.-Y.; Xie, Y.-X.; Niu, Y.-N.; Liang, Y.-M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18, 2086.
- [6] Handy, S. T.; Okello, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8399.
- [7] Handy, S. T.; Okello, M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2874.
- [8] Su, F.; Zhang, J.-Z.; Jin, G.-Y.; Qiu, T.; Zhao, D.-J.; Jia, H.-B. *J. Chem. Res.* **2009**, 33, 741.
- [9] Su, F.; Zhang, J.-Z.; Jin, G.-Y.; Qiu, T.; Zhao, D.-J.; Wang, Y.-Z. *Chem. Reag.* **2009**, 31, 792 (in Chinese). (苏凤, 张继振, 靳光玉, 邱滔, 赵德建, 王雅珍, 化学试剂, **2009**, 31, 792.)
- [10] Yang, B.; Zhang, J.-Z.; Zhao, D.-J.; Kuang, H. *J. Chem. Res.* **2012**,

- 36, 293.
- [11] Liu, H.; Wang, X.-M.; Gu, Y.-H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1614.
- [12] Zhang, J.-Z.; Zhang, M.-L.; Zhao, D.-J.; Wang, Y.-Z.; Jia, H.-B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, *34*, 863 (in Chinese).
(张继振, 张茂林, 赵德建, 王雅珍, 贾洪斌, 高等学校化学学报, **2013**, *34*, 863.)
- [13] Koser, G. F.; Wethach, R. H. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1476.
- [14] Stang, P. J.; Surber, B. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1452.
- [15] Stang, P. J.; Surber, B. W.; Chen, Z. C.; Roberts, K. A.; Anderson, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 228.
- [16] Yamamoto, Y.; Togo, H. *Synlett* **2005**, 2486.
- [17] Jiang, D.; Wang, Y.-Y.; Liu, J.; Dai, L.-Y. *Chem. Online* **2007**, *70*, 371 (in Chinese).
(蒋栋, 王媛媛, 刘洁, 戴立益, 化学通报, **2007**, *70*, 371.)
- [18] Zhang, S.-J.; Lv, X.-M. *Ionic Liquids—from Fundamentals to Applications*, Scientific Publish Ltd, Beijing, **2006**, pp. 64~67 (in Chinese).
- (张锁江, 吕兴梅, 离子液体——从基础研究到工业应用, 科学出版社, 北京, **2006**, pp. 64~67.)
- [19] Qian, W.-X.; Jin, E.-L.; Bao, W.-L.; Zhang, Y.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 952.
- [20] Prakash, O.; Sharma, D.; Kamal, R.; Kumar, R.; Nair, R. R. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10175.
- [21] House, H. O.; Ryerson, A. L.; Mamada, N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 979.
- [22] Mahmoodi, N. O.; Mamaghani, M.; Ghanadzadeh, A.; Arvand, M.; Fesanghari, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 266.
- [23] Izmail'skii, V. A. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1918**, *50*, 190.
- [24] Peruncheralathan, S.; Khan, T. A.; Ila, H.; Junjappa, H. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10030.
- [25] Khan, T. A.; Kumar, S.; Vankatesh, C.; Ila, H. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2961.
- [26] Duncan, D. C.; Trumbo, T. A.; Almquist, C. D.; Lentz, T. A.; Beam, C. F. *J. Heterocyclic Chem.* **1987**, *24*, 555.

(Zhao, X.)