一种新的萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物的合成方法

刘天宝* 彭娜 王攀攀 彭艳芬 桂美芳 章敏*

(池州学院材料与环境工程学院 微纳粉体与先进能源材料安徽普通高校重点实验室 安徽池州 247000)

摘要 报道了一种在醋酸锰(III)作用下, 3-(2-萘基)-1-取代酰基硫脲自身发生环化反应, 高效合成萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物的新方法. 该方法具有操作简便、原子利用率高、对环境友好以及试剂价廉易得等优点.

关键词 萘并[2,1-*d*]噻唑; 硫脲; 醋酸锰

A New Method for Synthesis of Naphtho[2,1-*d*]thiazole Derivatives

Liu, Tianbao* Peng, Na Wang, Panpan Peng, Yanfen Gui, Meifang Zhang, Min*

(Key Laboratory of Micro-nano Powder and Advanced Energy Materials of Anhui Higher Education Institutes, Department of Materials and Environmental Engineering, Chizhou University, Chizhou, Anhui 247000)

Abstract A new and efficient approach has been developed to synthesize 2-substituted acylamino naphtho[2,1-*d*]thiazole compounds through the reaction between 3-(2-naphthyl)-1-substituted acylthiourea and manganese(III) acetate under ambient air. This reaction has the advantage of simple operation, high atom economy, environmentally friendly, and cheap reagents.

Keywords naphtho[2,1-*d*]thiazole; thiourea; manganese acetate

萘并噻唑是一类重要的噻唑衍生物, 具有抗癌、抗肿瘤、抗白血病等生理活性, 在医药^[1]、材料^[2]和染料^[3]等领域受到广泛关注. 近年来, 萘并[2,1-*d*]噻唑在医学方面备受重视^[4], 因其含有独特的刚性平面结构以及N、S原子, 可与生物细胞发生作用, 使它们在医药制备方面得到迅猛发展.

萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物的合成方法报道相对较少. Hunter等^[5]以1,3-二取代硫脲为原料, 在单质溴或五氯化磷的作用下发生环合反应, 成功获得萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物(Scheme 1a). 该方法使用的环合试剂和产生的副产物都具有毒性或腐蚀性, 对环境污染很大. Jayanthi等^[6]则不使用污染性大的环合试剂, 通过紫外光促进硫代酰胺自身环合反应, 生成了一系列的萘并[2,1-*d*]噻唑衍生物(Scheme 1b). 该法对环境友好, 但原料却不易获得. Li等^[4a]在氮气保护下, 通过邻巯基萘胺与取代苯甲醛反应合成了一类新型的萘并[2,1-*d*]噻唑衍生物(Scheme 1c), 该法所用原料不易得, 产率也较低.

我们小组^[7]近期报道了一种高效合成 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑的方法, 将其应用于萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物的合成, 目标产物的产率很低(Scheme 1d). 综上所述, 目前合成萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物的方法还存在原料不易得、污染环境、产率低等问题, 因此, 开发一种新的合成萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物的方法很有必要.

醋酸锰(III)是一种比较温和、环境友好的氧化剂, 易引发产生碳、硫、磷、氮等自由基受到广泛关注. 这些自由基在C—C, C—S, C—P和C—N键构筑等方面^[8]取得一系列可喜的成果, 却未发现其应用于萘并[2,1-*d*]噻唑的合成. 本工作探索了醋酸锰(III)促进 3-(2-萘基)-1-取代酰基硫脲自身环合生成 2-取代酰氨基萘并[2,1-*d*]噻唑的可行性. 结果表明, 该方法可以便捷、高效地合成 2-取代酰氨基萘并[2,1-*d*]噻唑衍生物(Scheme 2).

1 结果与讨论

以 3-(2-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲(**1a**)为反应底

* Corresponding authors. E-mail: tianbaoliu1979@126.com; 287323206@qq.com

Received January 3, 2020; revised March 23, 2020; published online March 31, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21271035), the Natural Science Foundation of Anhui Province (No. 1808085QB48), the Provincial Teaching Team of Organic Chemistry (No. 2017jxtd051) and the Natural Science Foundation of Chizhou University (No. CZ2019ZRZ01).

国家自然科学基金(No. 21271035)、安徽省自然科学基金(No. 1808085QB48)、安徽省有机化学省级教学团队(No. 2017jxtd051)和池州学院自然科学基金(No. CZ2019ZRZ01)资助项目.

图式 1 文献报道的萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物的合成方法
Scheme 1 Methods for the synthesis of naphtho[2,1-*d*]thiazole derivatives in the literature

图式 2 萘并[2,1-*d*]噻唑类化合物的合成路线
Scheme 2 Synthesis of naphtho[2,1-*d*]thiazole derivatives

物模板, 以我们近期报道的较优条件[1.2 equiv.二醋酸碘苯(IBM), 乙腈为溶剂, 反应时间 5 min, 反应温度为 20 °C]进行反应^[7], 发现目标产物 2-(4-甲基苯甲酰氨基)

萘并[2,1-*d*]噻唑(**2a**)的分离收率仅为 8%(表 1, Entry 1). 然而, 提高反应温度或者延长反应时间, 都没有得到很好的结果(表 1, Entries 2~7). 随后, 尝试以 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.0 equiv.)替代 IBM, 在温度 80 °C 下反应 90 min, 结果以 50% 的产率得到 **2a**(表 1, Entry 8). 减少 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的用量, 反应产率也同时下降, 当 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量增加到 2.5 equiv. 时产率最高, 再增加产率变化不明显(表 1, Entries 9~12). 进一步考察反应时间对实验结果的影响, 发现比较适宜的反应时间为 150 min(表 1, Entries 13~16). 反应温度对反应的影响很大, 降低温度 **2a** 的产率下降非常明显, 80 °C 为最佳反应温度(表 1, Entries 14, 17~19). 为进一步优化反应条件, 对不同溶剂(乙醇、甲醇、醋酸、乙酸乙酯、THF)进行了筛选, 发现在乙腈中反应产率最高(表 1, Entries 14, 20~24). 综合以上分析可知, 最优的反应条件为: 乙腈为溶剂, **1a** (1.00 mmol), $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.50 mmol), 反应时间 150 min, 反应温度为 80 °C.

利用以上最优的反应条件, 考察了反应的普适性(表 2). 对于 3-(2-萘基)-1-取代苯甲酰基硫脲类底物, 无论苯环的何种位置被甲基或甲氧基取代, 反应均可顺利进行, 产物 **2** 的产率良好(表 2, **2a**~**2d**); 换做卤素取代时, 间 Cl 取代物的产率与 Br 取代物相差不大, 而 Cl 或 F 邻对位取代物的产率则明显优于 Br 取代物和间 Cl 取代物(表 2, **2e**~**2j**); 苯环没有任何取代基时, 也以 75% 的收率获得产物 **2k**(表 2); 当苯环换成杂芳香环呋喃时, 3-(2-萘基)-1-(2-呋喃甲酰基)硫脲在相同的反应条件下也能够以 61% 的分离产率得到预期产物(表 2, **2l**); 令人惊喜的是, 脂肪族取代酰基硫脲能够顺利进行此反应, 得到预期产物 **2m** 和 **2n**, 产率分别为 92% 和 91%(表

表 1 反应条件优化^a
Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Oxidant (equiv.)	Temp./°C	Time/min	Solvent	Yield ^b /%
1	IBD (1.2)	20	5	CH ₃ CN	8
2	IBD (1.3)	50	15	CH ₃ CN	15
3	IBD (1.4)	50	15	CH ₃ CN	20
4	IBD (1.4)	60	15	CH ₃ CN	23
5	IBD (1.4)	60	30	CH ₃ CN	33
6	IBD (1.5)	60	30	CH ₃ CN	33
7	IBD (1.4)	70	30	CH ₃ CN	33
8	$\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.0)	80	90	CH ₃ CN	50
9	$\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5)	80	90	CH ₃ CN	40

续表

Entry	Oxidant (equiv.)	Temp./°C	Time/min	Solvent	Yield ^b /%
10	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (1.0)	80	90	CH ₃ CN	25
11	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	80	90	CH ₃ CN	55
12	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (3.0)	80	90	CH ₃ CN	55
13	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	80	120	CH ₃ CN	68
14	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	80	150	CH ₃ CN	82
15	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	80	60	CH ₃ CN	35
16	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	80	180	CH ₃ CN	82
17	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	70	150	CH ₃ CN	65
18	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	60	150	CH ₃ CN	32
19	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	50	150	CH ₃ CN	25
20	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	78	150	CH ₃ CH ₂ OH	56
21	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	64	150	CH ₃ OH	58
22	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	80	150	AcOH	70
23	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	77	150	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	22
24	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2.5)	66	150	THF	56

^a All reactions were performed in air. The mixture of **1a** (1.00 mmol), catalyst, and solvent (30 mL) was placed in a three-necked round bottom flask (50 mL). ^b Isolated yields.

表 2 反应底物的拓展^a
Table 2 Substrate scope for the synthesis of compounds **2a~2n**

^a Reaction conditions: **1** (1.00 mmol), Mn(OAc)₃•2H₂O (2.50 mmol), CH₃CN (30 mL), 150 min, 80 °C. The value in parentheses is isolated yield.

2, **2m~2n**).

根据上述实验结果和文献报道^[9], 提出了该反应可

能的机理(Scheme 3). 首先, 化合物 **1** 中的硫羰基可由酮式转为烯醇式 **3**, **3** 中的巯基可被 Mn(III)氧化生成硫

自由基 **4**, 硫自由基与萘环 α 位碳发生加成反应生成噻唑啉环(**5**), 然后 Mn(III) 进一步氧化噻唑啉环上的 C—H 键, 生成碳自由基后与噻唑啉环 4 位碳自由基偶合得到产物 **2**。

图式 3 可能的反应机理
Scheme 3 Proposed reaction mechanism

2 结论

报道了一种在 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作用下 3-(2-萘基)-1-取代酰基硫脲自身环化反应, 可在比较温和的条件下高效合成 2-取代酰氨基萘并[2,1-*d*]噻唑。与以往的方法相比, 具有产率高、操作简单、底物范围广等优点。该法可为药物化学领域内构建萘并[2,1-*d*]噻唑母核类药物库提供一种简便、高效的合成方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验所用各种试剂均为市售分析纯试剂。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 采用 BRUKER 400 MHz 核磁共振仪测定(内标为 TMS), 溶剂为 CDCl_3 和 $\text{DMSO}-d_6$; HRMS 采用 Q-Exactive 型液相色谱-高分辨质谱联用仪(离子源: ESI)测定; 熔点采用 XT-4 型双目显微熔点测定仪(温度未经校正)测定。

3.2 实验方法

3.2.1 2-取代酰氨基萘并[2,1-*d*]噻唑(**2a**~**2n**)的合成

以 2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2a**)为例。在 50 mL 三颈圆底烧瓶中依次加入 3-(2-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲(**1a**) (0.32 g, 1.00 mmol)、 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.55 g, 2.50 mmol) 和乙腈(30 mL), 然后加热至 80 $^\circ\text{C}$, 反应 150 min 后有固体生成, 溶液为褐色。抽滤, 将滤液浓缩至干得褐色固体, 经柱层析[洗脱剂为乙酸乙酯/石油醚(60~90 $^\circ\text{C}$), $V/V=1:12$]得 2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2a**) 260 mg, 产率 82%。

2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2a**): 260 mg,

黄色固体, 产率 82%。m.p. 234~236 $^\circ\text{C}$ (文献值^[7]: 234~236 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 11.54 (s, 1H), 8.06 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.92 (t, $J=7.90$ Hz, 3H), 7.68 (d, $J=8.80$ Hz, 1H), 7.63~7.57 (m, 1H), 7.53~7.48 (m, 1H), 7.39 (d, $J=8.80$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J=8.00$ Hz, 2H), 2.36 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.8, 159.1, 145.9, 143.9, 130.5, 129.7, 129.3, 128.9, 128.2, 128.0, 127.9, 127.0, 126.9, 125.4, 124.1, 119.9, 21.6。

2-(2-甲基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2b**): 220 mg, 白色固体, 产率 70%。m.p. 194~196 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.84 (s, 1H), 8.03 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J=7.60$ Hz, 1H), 7.61~7.55 (m, 1H), 7.47 (dt, $J=14.00, 3.00$ Hz, 2H), 7.34~7.27 (m, 2H), 7.07~7.00 (m, 1H), 6.57 (d, $J=8.80$ Hz, 1H), 2.66 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 168.2, 159.3, 145.6, 137.9, 133.2, 131.7, 130.4, 128.9, 128.2, 128.0, 127.7, 127.3, 127.0, 126.9, 126.3, 125.4, 124.1, 119.3, 20.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 319.0905, found 319.0910。

2-(3-甲基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2c**): 240 mg, 白色固体, 产率 76%。m.p. 206~207 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.67 (s, 1H), 8.07 (d, $J=7.50$ Hz, 1H), 7.88 (s, 2H), 7.80 (s, 1H), 7.69~7.55 (m, 2H), 7.51 (d, $J=6.90$ Hz, 1H), 7.28 (s, 2H), 7.13 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 2.06 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.4, 159.6, 145.8, 139.0, 133.8, 132.0, 130.4, 128.9, 128.7, 128.1, 127.8, 127.7, 127.1, 127.0, 125.4, 125.4, 124.1, 119.8, 21.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 319.0905, found 319.0914。

2-(2-甲氧基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2d**): 270 mg, 白色固体, 产率 80%。m.p. 214~216 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 11.28 (s, 1H), 8.34 (dd, $J=7.80, 1.80$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.85 (q, $J=8.80$ Hz, 2H), 7.63~7.45 (m, 3H), 7.19~7.12 (m, 1H), 7.03 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 4.09 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 163.0, 157.9, 157.4, 146.8, 134.8, 132.8, 130.5, 129.0, 128.3, 127.2, 127.0, 125.2, 124.1, 121.8, 120.3, 118.9, 111.7, 56.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 335.0854, found 335.0866。

2-(2-氯苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2e**): 290 mg, 白色固体, 产率 85%。m.p. 188~190 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.78 (s, 1H), 8.03 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.83~7.75 (m, 1H), 7.59 (t, $J=7.30$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J=7.70$ Hz, 2H), 7.33~7.26 (m,

2H), 7.25~7.20 (m, 1H), 6.86 (d, $J=8.50$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.1, 158.9, 145.7, 133.1, 132.7, 131.8, 130.7, 130.5, 130.4, 128.9, 128.0, 127.6, 127.3, 127.1, 127.1, 125.5, 124.1, 119.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 339.0359, found 339.0367.

2-(3-氯苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2f**): 250 mg, 白色固体, 产率 74%. m.p. 224~226 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.18 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.00 (s, 2H), 7.94~7.83 (m, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.65~7.31 (m, 5H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.5, 159.6, 144.9, 135.3, 133.5, 133.1, 130.5, 130.2, 129.0, 128.6, 128.3, 128.0, 127.5, 127.2, 126.1, 125.6, 124.0, 119.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 339.0359, found 339.0371.

2-(4-氯苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2g**): 300 mg, 白色固体, 产率 88%. m.p. 240~241 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.30 (s, 1H), 8.19 (s, 2H), 8.08~7.72 (m, 3H), 7.60 (s, 1H), 7.51 (s, 2H), 7.17 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 167.0, 164.6, 130.9, 130.8, 130.5, 130.4, 129.0, 128.1, 127.9, 127.9, 127.5, 127.3, 125.6, 124.0, 116.3, 116.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 339.0359, found 339.0365.

2-(3-溴苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2h**): 280 mg, 白色固体, 产率 73%. m.p. 190~192 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.67 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.07 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.93 (dd, $J=13.10, 7.70$ Hz, 2H), 7.70~7.58 (m, 3H), 7.53 (t, $J=7.40$ Hz, 1H), 7.24~7.14 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.7, 135.9, 134.0, 131.4, 130.6, 130.5, 129.0, 128.1, 127.7, 127.3, 127.2, 126.6, 125.6, 124.1, 123.3, 119.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{BrN}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 382.9853, found 382.9857.

2-(4-溴苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2i**): 280 mg, 白色固体, 产率 73%. m.p. 266~267 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 11.58 (s, 1H), 8.08 (d, $J=6.40$ Hz, 1H), 8.00~7.84 (m, 3H), 7.74 (d, $J=7.50$ Hz, 1H), 7.67~7.49 (m, 4H), 7.39 (d, $J=7.40$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.9, 158.6, 145.8, 132.4, 130.9, 130.6, 129.4, 129.1, 128.2, 128.1, 127.3, 127.2, 125.6, 124.1, 119.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{BrN}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 382.9853, found 382.9855.

2-(4-氟苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2j**): 270 mg, 白色固体, 产率 84%. m.p. 245~247 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 11.68 (s, 1H), 8.21~7.88 (m, 3H), 7.77 (s, 2H), 7.69~7.34 (m, 5H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)

δ : 164.6, 164.2 ($^1J_{\text{CF}}=219.17$ Hz), 139.7, 130.6, 130.3, 129.4, 129.4, 129.1 ($^3J_{\text{CF}}=5.75$ Hz), 128.1, 127.3, 127.2, 126.8 ($^4J_{\text{CF}}=2.02$ Hz), 125.6, 124.1, 119.6 ($^2J_{\text{CF}}=19.19$ Hz); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{FN}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 323.0654, found 323.0665.

2-苯甲酰氨基萘并[2,1-*d*]噻唑(**2k**): 230 mg, 黄色固体, 产率 75%. m.p. 204~206 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.77 (s, 1H), 8.06 (t, $J=7.30$ Hz, 3H), 7.92~7.81 (m, 1H), 7.65~7.44 (m, 4H), 7.35 (t, $J=7.40$ Hz, 2H), 7.04 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.3, 159.9, 145.8, 133.1, 132.2, 130.5, 129.2, 129.1, 128.9, 128.3, 128.1, 127.1, 127.0, 125.5, 124.1, 119.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 305.0748, found 305.0757.

2-(2-呋喃甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**2l**): 180 mg, 白色固体, 产率 61%. m.p. 80~82 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.78 (s, 1H), 8.03 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.85~7.81 (m, 2H), 7.43~7.40 (m, 2H), 7.34~7.33 (m, 1H), 6.59~6.52 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 158.4, 155.8, 151.1, 146.4, 145.9, 145.5, 130.5, 128.9, 127.6, 126.6, 125.5, 124.2, 120.3, 117.1, 113.1, 112.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 295.0542, found 295.0537.

2-丁酰氨基萘并[2,1-*d*]噻唑(**2m**): 250 mg, 白色固体, 产率 92%. m.p. 180~182 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 11.88 (s, 1H), 8.04 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.87 (q, $J=8.80$ Hz, 2H), 7.61 (t, $J=7.40$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J=7.40$ Hz, 1H), 2.50 (t, $J=7.50$ Hz, 2H), 1.82~1.73 (m, 2H), 0.93 (t, $J=7.40$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 171.9, 159.3, 145.7, 130.5, 129.0, 128.3, 127.8, 127.5, 127.3, 125.5, 124.1, 119.5, 38.3, 18.6, 13.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 271.0905, found 271.0919.

2-乙酰氨基萘并[2,1-*d*]噻唑(**2n**): 220 mg, 白色固体, 产率 91%. m.p. 264~266 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.48 (s, 1H), 8.06 (dd, $J=8.20, 0.90$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J=8.80$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J=8.80$ Hz, 1H), 7.66~7.60 (m, 1H), 7.57~7.51 (m, 1H), 2.25 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 169.7, 157.8, 147.0, 130.4, 129.4, 128.1, 127.7, 127.4, 127.2, 125.6, 124.4, 120.8, 23.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 243.0593, found 243.0599.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2a~2n** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Perrone, R.; Berardi, F.; Colabufo, N. A.; Tortorella, V.; Fornaretto, M. G.; Caccia, C.; Mearthur, R. A. *Eur. J. Med. Chem.* **1997**, *32*, 739.
 (b) Liu, C.-L.; Yang, W.; Gao, Q.-Y.; Du, J.-Y.; Luo, H.-J.; Liu, Y.; Yang, C.-Y. *J. Lumin.* **2018**, *197*, 193.
 (c) El-Shishtawy, R. M.; Asiri, A. M.; Basaif, S. A.; Sobahi, T. R. *Spectrochim. Acta A* **2010**, *75*, 1605.
- [2] (a) Yang, W.; Liu, C.-L.; Gao, Q.-Y.; Du, J.-Y.; Shen, P.; Liu, Y.; Yang, C.-Y. *Opt. Mater.* **2017**, *66*, 623.
 (b) Jonaghani, M. Z.; Boeini, H. Z. *Spectrochim. Acta A* **2017**, *178*, 66.
 (c) Aiken, S.; Allsopp, B.; Booth, K.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Rice, C. R. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9352.
- [3] (a) Joy, H. B.; Bogert, M. T. *J. Org. Chem.* **1936**, *1*, 236.
 (b) Keyes, G. H.; Brooker, L. G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 74.
 (c) Akins, D. L.; Özçelik, S.; Zhu, H.-R.; Guo, C. J. *Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3251.
 (d) Urano, T.; Hino, E. *Imaging Sci. J.* **1999**, *47*, 127.
 (e) Huang, W.; Zhang, X.-H.; Wang, L.-Y.; Zhai, G.-H.; Wen, Z.-Y.; Zhang, Z.-X. *J. Mol. Struct.* **2010**, *977*, 39.
- [4] (a) Li, Z.-G.; Yang, Q.; Qian, X.-H. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3149.
 (b) Hu, H.; Owwns, E. A.; Su, H.-R.; Yan, L.-L.; Lecitz, A.; Zhao, X.-Y.; Henary, M.; Zheng, Y. J. G. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 1228.
- [5] Hunter, R. F.; Jones, J. W. T. *J. Chem. Soc.* **1930**, *10*, 941.
- [6] Jayanthi, G.; Muthusamy, S.; Paramasivam, R.; Ramakrishnan, V. T.; Ramasamy, N. K.; Ramamurthy, P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5766.
- [7] Liu, T.-B.; Peng, Y.-F.; Gui, M.-F.; Zhang, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3199 (in Chinese).
 (刘天宝, 彭艳芬, 桂美芳, 章敏, 有机化学, **2019**, *39*, 3199.)
- [8] (a) Snider, B. B. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 339.
 (b) Mondal, M.; Bora, U. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18716.
 (c) Pan, X.-Q.; Zou, J.-P.; Yi, W.-B.; Zhang, W. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7481.
 (d) Denes, F.; Pichowicz, M.; Povie, G.; Renaud, P. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2587.
 (e) Zhang, G.-Y.; Li, C.-K.; Li, D.-P.; Zeng, R.-S.; Shoberu, A.; Zou, J.-P. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2972.
 (f) Castro, S.; Fernández, J. J.; Fañanás, F. J.; Vicente, R.; Rodríguez, F. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9068.
 (g) Zhao, Y.-Y.; Hu, Y.-C.; Wang, H.-L.; Li, X.-C.; Wan, B.-S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4412.
 (h) Tejeda, J. E. C.; Landschoot, B. K.; Kerr, M. A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2142.
 (i) Zhang, F.-Y.; Wang, L.-M.; Zhang, C.; Zhao, Y.-F. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2046.
 (j) Gao, Y.-Z.; Li, X.-Q.; Xu, J.; Wu, Y.-L.; Chen, W.-Z.; Tang, G.; Zhao, Y.-F. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1605.
 (k) Cao, X.-H.; Pan, X.-Q.; Zhou, P.-J.; Zou, J.-P.; Asekun, O. T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3359.
 (l) Sun, W.-B.; Sun, B.-F.; Zou, J.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 79 (in Chinese).
 (孙网彬, 孙炳峰, 邹建平, 有机化学, **2017**, *37*, 79.)
 (m) Gu, X.-S.; Li, X.-G.; Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 598 (in Chinese).
 (顾雪松, 李校根, 谢建华, 周其林, 化学学报, **2019**, *77*, 598.)
- [9] Mu, X.-J.; Zou, J.-P.; Zeng, R.-S.; Wu, J.-C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4345.

(Lu, Y.)