壳聚糖@铜催化吲哚与硫粉和芳基碘化物的 C3-硫醚化反应

成琳^a 葛新^a 刘学民^{*,a} 冯云辉^{*,b}^(a) 江南大学化学与材料工程学院 江苏无锡 214122)^(b) 广州大学体育教育系 广州 510006)

摘要 针对以硫单质为硫源的吲哚环中 C—S 键构筑中催化剂无法回收的问题, 制备了 2-吡啶甲酸改性壳聚糖(PACS)负载不同类型铜的催化剂, 用于催化吲哚、硫粉和碘苯三组分反应一锅法制备 C-3 位硫醚基吲哚, 反应收率高达 92%, 底物适用性良好. 对催化效果最佳的催化剂(PACS@Cu(OAc)₂)进行了热重分析(TGA)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征与分析, 结果表明该催化剂具有不需额外添加配体、易于分离回收及可重复使用的优点.

关键词 壳聚糖; 吲哚; 硫粉; 催化; 非均相

Chitosan@Cu-Catalyzed C3-Sulfenylation of Indoles with Sulfur Powder and Aryl Iodides

Cheng, Lin^a Ge, Xin^a Liu, Xuemin^{*,a} Feng, Yunhui^{*,b}^(a) School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)^(b) Department of Physical Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006)

Abstract Aiming at the problem that the catalyst can not be recovered during the construction of the C—S bond in the indole ring with sulfur powder as the sulfur source, 2-pyridinecarboxylic acid modified chitosan (PACS) catalyst with different type of copper was prepared, which was used to catalyze the three-component reaction of indole, sulfur powder and iodobenzene to prepare C-3 thioether-based indole in a one-pot method. The reaction yield is as high as 92%, and the substrate has good applicability. The most suitable catalyst [PACS@Cu(OAc)₂] was characterized and analyzed by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc. It shows that the catalyst has the advantages of no additional ligand, easy separation and reusable.

Keywords chitosan; indole; sulfur powder; catalyze; heterogeneous

C—S 键的构建是有机合成中重要的一部分, 已广泛应用于材料、药物化学、农药及染料化学等领域^[1]. 其中, 吲哚类含硫化合物及其衍生物作为一类重要的含硫化合物, 在抗菌^[2]、治疗心血管疾病^[3]和癌症^[4]、抗人类免疫缺陷病毒(HIV)^[5]等生物医药领域^[6]的应用效果显著. 因此研究吲哚类含硫化合物 C—S 键的构筑具有重要意义^[7]. 传统用于合成吲哚含硫衍生物的硫源试剂, 以硫醚^[8]、硫醇^[9]、砒^[10]、硫氰酸盐^[11]等为代表, 主要面临剧毒和恶臭问题, 同时硫原子的孤对电子强配位性很容易和活性中心形成牢固的络合物, 使得催化剂失活^[12]. 此外, 硫醇也易与二硫化物发生氧化偶联等副反应^[13]. 因而清洁的硫源用于吲哚的含硫衍生物的

合成具有显著的优势.

近年来, 硫粉(S₈)因其廉价易得且在 C—S 键的构筑中具有较高的原子经济性等优势而倍受关注^[14]. 通常, 具有离去基团[如 Br、I 或 B(OH)₂]的底物可在过渡金属催化下与元素硫进行偶联^[15]. 2014 年, Shibahara 等^[16]将硫元素通过亲电取代, 以原位生成 S²⁺的形式实现芳香杂环化合物的直接 C—H 键硫化生成二芳基硫化物. Li 等^[17]在 2016 年使用 Pd(OAc)₂ 来催化吲哚与芳基硼酸和 S₈ 进行反应, 实现吲哚环上的硫醚化, 具有很好的底物适用性. 同年, Ravi 等^[14]报道了铜催化下使用硫粉和芳基卤化物一锅法区域选择性地合成咪唑并杂环化合物, 该反应体系可提供高收率的硫代芳基咪唑并杂环化合

* Corresponding authors. E-mail: lxm@jiangnan.edu.cn; 13795553266@163.com

Received January 23, 2020; revised April 29, 2020; published online May 7, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21606104).

国家自然科学基金(No. 21606104)资助项目.

物,具有良好的官能团耐受性. 2019 年,本课题组^[18]以单质硫为硫源,开发了铜催化下的吡啶 C-3 位硫醚化反应体系. 众所周知,硫粉相对于其他含硫化合物来说具有一定的惰性^[19],因此常常需要添加大量金属催化剂和额外配体等较为苛刻的反应条件才可顺利参与有机反应,这大大限制了硫粉在有机反应中的应用.

以单质硫为硫源的 C—S 偶联反应体系的研究中所用催化剂多为均相催化剂,该类催化剂以分子或者离子的形态与反应物发生相互作用,活性中心均一,具有高活性和高选择性,但是回收分离较为困难. 相对而言,非均相催化剂分离更为简单,易于实现化工的连续化过程^[20]. 因此,开发以单质硫为硫源的吡啶硫醚化反应的非均相催化剂开发,对于实现催化剂的回收和绿色化工过程具有重要意义. 目前,在吡啶环的功能化反应中非均相催化剂已得到成功应用. 如 Krishnan 等^[21]报道了一种利用石墨碳氮化物纳米复合材料负载金属,在室温下吡啶 C-3 位上的烯炔化合物的合成. Hong 等^[22]通过制备一种以沸石为载体的钯催化剂,实现了高效催化吡啶 C-2 位衍生物的合成,且该催化剂表现出较好的可回用性能. Shimizu 等^[23]报道了一类易于回收利用的 Pt/ γ - Al_2O_3 纳米簇催化剂,能有效促进吡啶 C-3 位上的烷基化反应. 载体是非均相催化剂的重要组成部分,目前以分子筛和碳基为主要代表. 作为来源广泛、可生物降解的多糖类化合物,壳聚糖(CS)具有大量易修饰基团,并可通过改性增强其螯合金属的能力^[24],且因其难溶于大部分有机溶剂^[25],是非均相催化剂的理想绿色碳基载体^[26].

本工作组设计了一种高效可回收的 2-吡啶甲酸改性壳聚糖(PACS)负载铜配合物的催化剂,用于吡啶、硫粉和碘苯三组分体系一锅法合成 C-3 位硫醚基吡啶的反应(如 Scheme 1 所示),并对其催化活性、稳定性进行了评价与测试. 该催化剂易于回收利用,具有良好的循环使用性能,且反应体系无需额外添加配体,更加经济简单.

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

本工作使用碘苯、硫粉和 *N*-甲基吡啶三组分一锅法制备 C-3 位硫醚基吡啶的反应为模型反应,考察不同反应条件对催化效果的影响(表 1). 首先对催化剂进行了筛选(表 1, Entries 1~7),结果表明 PACS@Cu(OAc)₂ 的活性最高,与未改性的壳聚糖铜配合物相比,对壳聚糖骨架进行修饰后提高了配合物的催化活性. 作为反应的缚酸剂,选择合适的碱也会有利于反应的正向进行^[27],因此对不同种类的碱进行筛选(表 1, Entries 6, 8~14),

图式 1 PACS@Cu(OAc)₂ 催化剂的制备及应用

Scheme 1 Preparation and application of PACS@Cu(OAc)₂ catalyst

发现 Cs₂CO₃ 的效果优于其他碱. 当反应使用强碱 NaOH 时, 收率为 0(表 1, Entry 11). 这可能是因为强碱条件下碘苯与硫生成副产物二苯硫醚, 导致反应无法进行. 随后对反应体系中的含碘添加剂进行筛选(表 1, Entries 10, 15~17), 发现 KI 为最佳含碘添加剂. 此外, 对不同溶剂进行筛选(表 1, Entries 10, 18~21), 结果表明 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)最有利于该反应进行. 还考察了温度对反应的影响(表 1, Entries 22~24), 发现降低温度后产物的收率明显降低, 而升高温度并不能使收率进一步提高. 最后, 进行了浸出实验验证催化剂的非均相性(表 1, Entry 25). 当反应进行 6 h 且收率达到 60%时, 将 PACS@Cu(OAc)₂ 固体从反应体系中分离出来, 随后继续反应 6 h 发现收率并未上升. 这表明铜盐在载体表面是稳定的, 且催化剂确实为非均相催化剂. 因此, 该反应的最佳反应条件为: PACS@Cu(OAc)₂ 为催化剂, Cs₂CO₃ 为碱, KI 为添加剂, DMF 为溶剂, 110 °C, 且无需额外再添加配体即可实现反应.

1.2 催化剂的表征

1.2.1 催化剂的红外分析(FT-IR)

首先从分子结构的官能团方面分析壳聚糖(CS)、2-吡啶甲酸改性壳聚糖(PACS)和 2-吡啶甲酸改性壳聚糖铜配合物(PACS@Cu(OAc)₂)三种材料之间分子结构的变化. 采用 FT-IR 对 CS, PACS 及 PACS@Cu(OAc)₂ 进行

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Catalyst	Base	Additive	Solvent	Yield ^b / %
1	CS@Cu(OAc) ₂	NaOAc	KI	DMSO	Trace
2	CS@CuSO ₄	NaOAc	KI	DMSO	Trace
3	CS@CuI	NaOAc	KI	DMSO	Trace
4	Cu(OAc) ₂	NaOAc	KI	DMSO	0
5	PACS@Cu(OAc) ₂	NaOAc	KI	DMSO	50
6	PACS@CuSO ₄	NaOAc	KI	DMSO	5
7	PACS@CuI	NaOAc	KI	DMSO	10
8	PACS@Cu(OAc) ₂	Na ₂ CO ₃	KI	DMSO	40
9	PACS@Cu(OAc) ₂	K ₂ CO ₃	KI	DMSO	12
10	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	DMSO	65
11	PACS@Cu(OAc) ₂	NaOH	KI	DMSO	0
12	PACS@Cu(OAc) ₂	NaHCO ₃	KI	DMSO	50
13	PACS@Cu(OAc) ₂	Et ₃ N	KI	DMSO	15
14	PACS@Cu(OAc) ₂	—	KI	DMSO	0
15	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	NH ₄ I	DMSO	55
16	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	I ₂	DMSO	45
17	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	—	DMSO	0
18	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	CH ₃ CN	0
19	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	DMF	88
20	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	Toluene	0
21	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	1,4-Dioxane	42
22	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	DMF	53 ^c
23	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	DMF	75 ^d
24	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	DMF	88 ^e
25	PACS@Cu(OAc) ₂	Cs ₂ CO ₃	KI	DMF	60 ^f

^a Reaction conditions: **1a** (1.0 mmol), **2a** (2 mmol), S₈ (2 mmol), catalyst (100 mg), additive (10 mmol%), base (1.0 mmol), solvent (5 mL), 12 h, 110 °C.

^b Isolated yield. ^c Under 90 °C. ^d Under 100 °C. ^e Under 120 °C. ^f Leaching test of the model reaction conducted under optimized conditions for 6 h.

表征(图 1)。曲线 a 中 CS 的特征吸收峰出现在 3427 (O—H 伸缩振动峰)、2906 (C—H 伸缩振动峰)、1590 (N—H 弯曲振动峰)、1378 (C—H 弯曲振动峰)、1252 (C—O—C 伸缩振动峰)和 1094 (C—O 伸缩振动峰) cm⁻¹。与 CS 的 FT-IR 光谱相比, 曲线 b 中 PACS 在 1737 cm⁻¹ 处出现新峰, 这是由 C=O 的伸缩振动所致。另外, 在 1526 和 1284 cm⁻¹ 处新出现了仲酰胺的 C—N 伸缩振动与 N—H 的弯曲振动峰, 在 1471 和 748 cm⁻¹ 处出现的新峰分别是吡啶环骨架的弯曲振动和伸缩振动所致。这些变化表明, CS 已成功被改性并带有吡啶和羰基结

构。在 FT-IR 谱图中 b 和 c 也出现差异, 1737 cm⁻¹ 移动到 1741 cm⁻¹, 这是由酰胺结构与铜的协调作用所致。

图 1 CS (a), PACS (b)及 PACS@Cu(OAc)₂ (c)的红外谱图
Figure 1 FT-IR spectra of CS (a), PACS (b) and PACS@Cu(OAc)₂ (c)

1.2.2 催化剂的热重分析(TGA)

壳聚糖、2-吡啶甲酸改性壳聚糖及其醋酸铜配合物在氮气中由 50 °C 升温至 800 °C 的热重变化如图 2。样品随着程序升温有两处发生明显的质量损失^[28]: 在 50~100 °C 的升温过程中, 三种材料均出现轻微的质量减少, 该过程的质量损失主要是壳聚糖粉末中的水分蒸发所致; 而在温度由 250 °C 升温至 350 °C 的过程中, 三种材料出现约 50% 的质量损失, 这是壳聚糖链发生断裂所致。该现象表明, 在低于 150 °C 的温度下, PACS@Cu(OAc)₂ 仅蒸发掉了部分水而其主链并未被破坏。由此可知壳聚糖在 110 °C 时依然可以保持结构的稳定, 这使得壳聚糖可以实现多次回收再利用。

图 2 CS (a), PACS@Cu(OAc)₂ (b)以及 PACS (c)的热重分析
Figure 2 TGA of CS (a), PACS@Cu(OAc)₂ (b) and PACS (c)

1.2.3 催化剂的 X 射线衍射分析(XRD)

图 3 为 CS, PACS 以及 PACS@Cu(OAc)₂ 的 XRD 谱

图. 在图 3a 中 10.5° 与 20.3° 位置的两个峰是壳聚糖的主要特征峰^[29]. 而图 3b 显示 10.5° 处的峰减弱, 且 20.3° 处的峰变得尖锐, 可能是由于羰基结构的形成和游离氨基的减少所致. 由图 3c 可以看出, 改性壳聚糖与铜螯合后, 10.5° 处的峰消失, 而 13.6° 和 26.9° 处的衍射峰出现, 推测发生该现象的原因是螯合铜后分子结构中的共价键发生变化, 导致其晶型变化. 此外, 图 3c 中并未出现铜盐的峰, 说明铜盐是均匀分布在载体上的^[30].

图 3 CS (a), PACS (b) 以及 PACS@Cu(OAc)_2 (c) 的 XRD 谱图
Figure 3 XRD patterns of CS (a), PACS (b) and PACS@Cu(OAc)_2 (c)

1.2.4 催化剂的形貌观察(SEM)与 X 射线能谱分析(EDS)

如图 4 所示, 用扫描电镜记录了 CS 和 PACS 的不同形貌. 与 CS 相对光滑的表面相比, 被改性后得到的 PACS 的表面有更多更深的褶皱, 这有利于壳聚糖与更多的铜进行接触. 此外, 图 4c 和 4d 分别为 PACS 螯合 Cu(OAc)_2 后的样品及其使用两次后的形貌. 且结合后续 EDS 分析可知在经过两次使用后, 催化剂上仍有铜盐的存在.

图 4 CS (a), PACS (b), PACS@Cu(OAc)_2 (c) 及使用两次后的 PACS@Cu(OAc)_2 (d) 的 SEM 图
Figure 4 SEM images of CS (a), PACS (b), PACS@Cu(OAc)_2 (c) and recovered PACS@Cu(OAc)_2 after the second run (d)

EDS 分析再次证实了 PACS@Cu(OAc)_2 材料中铜的存在. 从图 5d 可看出, 催化剂经过回收利用两次, 其负载的铜依然存在, 经过铜含量测定可知, 未使用的 PACS@Cu(OAc)_2 材料中铜含量约为 0.164 mmol/g , 使用两次后的材料中铜含量有所降低, 为 0.148 mmol/g .

图 5 PACS@Cu(OAc)_2 (a, b) 及使用两次后的 PACS@Cu(OAc)_2 (c, d) 的 EDS 图
Figure 5 EDS images of PACS@Cu(OAc)_2 (a, b) and recovered PACS@Cu(OAc)_2 after the second run (c, d)

1.2.5 催化剂的 X 射线光电子能谱分析(XPS)

图 6a 为 PACS@Cu(OAc)_2 与 PACS 的 XPS 全谱, 通过对二者进行对比可以发现, 前者出现两个新特征峰, 即在 933.6 和 953.4 eV 位置出现的分别是 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 的特征峰(图 6b)^[31]. 该峰的出现证明了铜的存在, 与 EDS 分析相一致. 前述红外分析表明, 分子结构中氮元素以壳聚糖上 NH 与吡啶环上的 N 两种形式存在, 而在图 6c 和 6d 中也给出了 PACS 螯合铜前后与红外分析相一致的 N1s 的 XPS 能谱. 在图 6c 中, 螯合前 399 和 398.2 eV 分别为 NH 和吡啶环上 N 的峰^[32]. 而在螯合铜后, 如图 6d 所示, 399 和 398.3 eV 处的峰为 NH 和吡啶环上的 N 所产生, 此外在 399.6 eV 处也有新峰产生, 由于整个螯合过程并未有 N 原子参与新的反应, 因此推测此峰因 Cu^{2+} 与 N 配位形成配位键所致(NCu).

1.3 底物拓展

在最佳反应条件下, 将该催化体系应用到不同芳基碘化物与吡啶衍生物和硫粉的反应中来考察催化体系的底物适用性(表 2). 使用碘苯为底物时, 产率可以达到 88% (**3a**), 而碘苯上各位置不同取代基的电子性质也会显著影响反应的产率. 带有 Me, Et, OMe, OEt 和 OCF_3 等对位供电子基团的碘苯, 可以优异的收率得到相应的产物(**3b~3f**), 而当碘苯带有 4-Cl , 4-NO_2 或 3-NO_2 时, 相应产物的收率有所下降(**3h~3j**). 但是对乙酰基碘苯

图6 PACS 和 PACS@Cu(OAc)_2 全谱(a), PACS@Cu(OAc)_2 铜谱(b), PACS 的 N1s 谱(c)和 PACS@Cu(OAc)_2 的 N1s 谱(d)
 Figure 6 XPS spectra of PACS and PACS@Cu(OAc)_2 (a), copper pattern of PACS@Cu(OAc)_2 (b), N1s pattern of PACS (c) and PACS@Cu(OAc)_2 (d)

未能发生反应(3k)。此外, 对位为氟原子的碘苯耐受性良好, 可以优异的收率得到对应产物(3g)。对于咪唑骨架各个位置上所带有的基团, 当取代基为 CN, Cl, NO_2 等吸电子基时产率优异(3l~3n), 而在 C2, C5, C6, C7 位甲基取代咪唑仅能获得 32%~45%的产率(3o~3r), 这可能是因甲基的供电子能力使芳香环电子云密度增大而不利于碘中间体的形成所致。最后, 对带有不同 *N*-取代基的咪唑在反应中的适用性进行了研究, 带有苯基、苄基和异丙基的 *N*-取代咪唑可以获得收率良好的相应产物(3s~3u), 而无 *N*-取代基时不能发生反应(3v)。

1.4 催化剂的循环使用研究

本工作对非均相催化剂 PACS@Cu(OAc)_2 的循环使用进行了考察。通过离心、洗涤、干燥后得到可再循环利用的催化剂, 实验结果如图 7 所示。当催化剂使用到第 5 次时, 反应仍能达到 76%的产率, 但是相较于催化剂首次使用, 该反应的产率略有下降。结合前面的 EDS 表征可知, 催化效率的降低是催化剂负载的铜元素部分流失所致。

图7 PACS@Cu(OAc)_2 催化剂的循环使用
 Figure 7 Recycling of PACS@Cu(OAc)_2 catalyst

2 结论

本工作通过引入 2-吡啶甲酸对壳聚糖进行改性并螯合醋酸铜制备了非均相催化剂 PACS@Cu(OAc)_2 , 将其用于单质硫为硫源的咪唑 C-3 位硫醚化物的反应, 得

表 2 PACS@Cu(OAc)₂ 催化吲哚 C-3 位硫醚化的反应^aTable 2 Indole C-3 thioetherification reaction catalyzed by PACS@Cu(OAc)₂

^a Reaction conditions: **1a** (1.0 mmol), **2a** (2 mmol), S₈ (2mmol), PACS@Cu(OAc)₂ (100 mg), KI (10 mmol%), Cs₂CO₃ (1.0 mmol), DMF (5 mL), 12 h, 110 °C. Isolated yield.

到最优的反应条件为: Cs₂CO₃ 为碱, KI 为添加剂, DMF 为溶剂, 110 °C. 该催化体系的最高收率可达 92%, 底物适用性良好. 对 PACS@Cu(OAc)₂ 进行了 FT-IR、TG、SEM、EDS、XRD、XPS 等表征与分析, 表明该催化体系无需添加额外配体, 且催化剂易分离回收, 循环使用 5 次仍能保持较高的活性.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR (400 MHz)和 ¹³C NMR (100 MHz)采用瑞士布鲁克公司 AVANCE III HD 400 MHz 核磁共振仪测定; 柱层析所用硅胶粉为 Greagent 200~300 目硅胶; 壳

聚糖粉末(mw: 10000~50000, 脱乙酰度 95%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司, 无需进一步纯化即可直接使用; 实验所用其他药品均为购自国药、安耐吉等公司的市售分析纯试剂.

3.2 实验方法

3.2.1 2-吡啶甲酸改性壳聚糖铜配合物的合成

将 N,N'-羰基二咪唑(20 mmol)和 2-吡啶羧酸(15 mmol)溶于 50 mL 的甲苯中^[33], 于 60 °C 下反应 2 h, 随即加入壳聚糖粉末(1.61 g, 10 mmol)并升温至 80 °C 继续搅拌 12 h. 随后待反应自然冷却到室温, 抽滤得到不溶于甲苯的固体, 倒入无水乙醇继续抽滤以洗掉附着在

固体表面的未反应物质。最后将清洗后的固体移至 50 °C 真空干燥箱中放置 12 h, 得到粉末状 2-吡啶甲酸改性壳聚糖(PACS)。

分别取 0.2 g Cu(OAc)₂ 和 CuSO₄ 溶于 100 mL 去离子水中, 取 0.2 g CuI 溶于 100 mL 乙腈, 加入上述 PACS 并于 50 °C 下搅拌 3 h 后, 采用离心分离收集不溶固体, 多次洗涤以去除附着在催化剂表面未参与螯合的铜盐。随后将其移至 50 °C 的真空干燥箱内放置 12 h, 得到三种铜盐配合物 PACS@Cu(OAc)₂、PACS@CuSO₄、PACS@CuI, 经测定三种催化剂的铜含量分别为 0.164、0.208、0.253 mmol/g。

3.2.2 吡啶 C-3 位硫醚化反应

向反应管内依次投入催化剂(100 mg)、*N*-甲基吡啶(1.0 mmol)、芳基卤化物(2.0 mmol)、S₈(2.0 mmol)、添加剂(10 mmol%)、碱(1.0 mmol)和溶剂(5 mL), 在 110 °C 下搅拌 12 h 后冷却至室温。将反应液移入分液漏斗, 并使用 15 mL 乙酸乙酯和 15 mL 水进行萃取, 收集上层乙酸乙酯相, 加入无水硫酸钠进一步除去残余的水, 抽滤, 将所得滤液使用旋转蒸发仪除去乙酸乙酯, 初步获得粗产品。以石油醚和乙酸乙酯的混合溶液为流动相, 通过柱层析提纯进一步获得相应的纯品, 计算收率。

1-甲基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3a**): 白色固体, 产率 88%. m.p. 84~86 °C (lit.^[34] 85~87 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.64 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.42 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.36~7.29 (m, 1H), 7.23~7.15 (m, 3H), 7.15~7.10 (m, 2H), 7.10~7.03 (m, 1H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 139.7, 137.6, 135.0, 129.9, 128.6, 125.8, 124.7, 122.6, 120.5, 119.8, 109.7, 100.6, 30.9. HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₄NS [M+H]⁺ 240.0847; found 240.0870.

1-甲基-3-(4-甲基苯硫基)-1*H*-吡啶(**3b**)^[34]: 白色固体, 产率 88%. m.p. 122~123 °C (lit.^[34] 122~123 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.67~7.65 (m, 1H), 7.41 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.36~7.30 (m, 2H), 7.22~7.28 (m, 1H), 7.10~7.04 (m, 2H), 7.01 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.29 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 136.5, 134.9, 133.8, 133.5, 128.8, 128.4, 125.1, 121.4, 119.4, 118.7, 108.6, 100.1, 32.1, 19.8. HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₁₅NS [M+H]⁺ 253.0925; found 253.0947.

3-[(4-乙基苯基)硫基]-1-甲基-1*H*-吡啶(**3c**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 133~135 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.72~7.64 (m, 1H), 7.50 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.41 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.23~7.18 (m, 2H), 7.11 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.03 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.58 (q, *J*=7.6 Hz, 2H), 1.20 (t, *J*=7.6 Hz, 3H); ¹³C NMR (100

MHz, CDCl₃) δ: 141.0, 134.9, 130.9, 129.9, 128.5, 128.3, 126.2, 122.5, 120.4, 19.8, 109.7, 101.3, 33.1, 28.3, 15.6. HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₈S [M+H]⁺ 268.1160; found 268.1179.

3-[(4-甲氧基苯基)硫基]-1-甲基-1*H*-吡啶(**3d**): 白色固体, 产率 80%. m.p. 60~61 °C (lit.^[34] 60~62 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.73 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.42 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.39~7.31 (m, 2H), 7.29~7.16 (m, 3H), 6.83~6.77 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.78 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 157.8, 137.6, 134.6, 130.1, 129.8, 128.5, 122.6, 120.5, 119.8, 114.6, 109.8, 102.4, 55.4, 33.1. HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₁₆OS [M+H]⁺ 269.0874; found 269.0881.

3-[(4-乙氧基苯基)硫基]-1-甲基-1*H*-吡啶(**3e**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 70~72 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.73 (s, 1H), 7.53 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.44 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.28~7.19 (m, 1H), 7.16~7.03 (m, 3H), 6.86~6.72 (m, 2H), 3.92 (q, *J*=7.0 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.27 (t, *J*=7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 157.2, 137.7, 136.0, 129.5, 128.8, 122.6, 120.6, 119.0, 115.6, 111.0, 100.9, 63.6, 33.2, 15.1. HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₇NOS [M+H]⁺ 283.1031; found 283.1054.

1-甲基-3-[[4-(三氟甲氧基)苯基]硫基]-1*H*-吡啶(**3f**): 白色固体, 产率 83%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.81 (s, 1H), 7.58 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.42 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.32~7.25 (m, 1H), 7.22 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.18~7.05 (m, 3H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 146.2, 139.3, 137.8, 136.9, 129.3, 127.2, 122.8, 122.2, 121.0, 120.5 (q, *J*=254 Hz), 118.8, 111.3, 98.1, 33.3. HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₁₃F₃NOS [M+H]⁺ 324.0670; found 324.0682.

3-[(4-氟苯基)硫基]-1-甲基-1*H*-吡啶(**3g**): 白色固体, 产率 92%. m.p. 55~58 °C (lit.^[34] 56~58 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.62 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.41 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.35~7.29 (m, 1H), 7.23~7.17 (m, 1H), 7.15~7.07 (m, 2H), 6.92~6.85 (m, 2H), 3.87 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 160.8 (d, *J*=246 Hz), 139.2, 136.2, 131.6, 128.8, 125.7 (d, *J*=19.5 Hz), 124.9, 122.3, 119.4, 114.3, 111.3, 100.3, 33.4. HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₃FNS [M+H]⁺ 258.0753; found 258.0768.

3-[(4-氯苯基)硫基]-1-甲基-1*H*-吡啶(**3h**): 白色固体, 产率 60%. m.p. 136~139 °C (lit.^[34] 137~138 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.60 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.42

(d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.39~7.31 (m, 2H), 7.25~7.17 (m, 1H), 7.17~7.11 (m, 2H), 7.09~6.99 (m, 2H), 3.88 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.3, 137.6, 135.1, 130.5, 129.6, 128.7, 127.0, 122.7, 120.7, 119.6, 109.8, 100.2, 33.16 HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClNS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 274.0457; found 274.0461.

1-甲基-3-[(4-硝基苯基)硫基]-1*H*-吡啶(**3i**):^[35] 黄色油状物, 产率 48%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.06~7.96 (m, 2H), 7.55 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.43~7.34 (m, 2H), 7.26~7.20 (m, 1H), 7.18~7.10 (m, 2H), 3.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.2, 144.9, 137.7, 135.4, 129.2, 125.0, 123.8, 123.1, 121.1, 119.3, 110.1, 97.9, 33.3. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 285.0698; found 285.0711.

1-甲基-3-[(3-硝基苯基)硫基]-1*H*-吡啶(**3j**): 黄色液体, 产率 40%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (t, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.91~7.89 (m, 1H), 7.57 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.40~7.36 (m, 1H), 7.36~7.30 (m, 2H), 7.21 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 3.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 148.7, 143.0, 137.7, 35.5, 131.2, 129.3, 123.0, 121.0, 120.2, 119.6, 119.3, 110.1, 98.5, 33.4. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 285.0698; found 285.0705.

1-甲基-5-氰基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3l**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 155~158 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (s, 1H), 7.55~7.50 (m, 1H), 7.49~7.43 (m, 2H), 7.25~7.19 (m, 2H), 7.15~7.08 (m, 3H), 3.91 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.1, 138.2, 137.0, 129.6, 128.9, 126.3, 125.6, 125.4, 125.3, 120.3, 110.8, 103.8, 103.1, 33.4. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 265.0799; found 265.0810.

1-甲基-5-硝基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3m**): 黄色固体, 产率 83%. m.p. 184~185 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[17] 183~185 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.57 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 8.20 (dd, $J=9.2$, 2.0 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.43 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 7.24~7.17 (m, 2H), 7.16~7.09 (m, 3H), 3.93 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.5, 139.2, 137.1, 137.1, 128.3, 127.9, 125.3, 124.4, 117.2, 115.9, 109.0, 103.7, 32.6. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 285.0698; found 285.0705.

1-甲基-5-氯-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3n**): 白色固体, 产率 84%. m.p. 136~138 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[36] 136~138 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.30 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.20 (m, 2H), 7.12 (m, 3H), 3.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (100

MHz, CDCl_3) δ : 139.2, 136.4, 136.0, 131.0, 128.8, 126.7, 125.8, 125.0, 123.0, 119.2, 111.0, 100.5, 33.4. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClNS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 274.0457; found 274.0469.

1,2-二甲基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3o**): 白色固体, 产率 32%. m.p. 109~110 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[36] 108~110 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69~7.55 (m, 1H), 7.38 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.33~7.24 (m, 1H), 7.23~7.14 (m, 3H), 7.14~7.02 (m, 3H), 3.80 (s, 3H), 2.56 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 142.9, 139.8, 137.1, 129.8, 128.6, 125.4, 124.4, 121.8, 120.5, 119.0, 109.0, 98.0, 30.34, 10.9. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 254.1003; found 254.1021.

1,5-二甲基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3p**): 黄色油状物, 产率 40%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J=3.5$ Hz, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.16 (ddd, $J=10.1$, 8.5, 6.4 Hz, 4H), 7.10~7.01 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.55 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.9, 138.0, 134.5, 132.6, 129.2, 128.6, 125.7, 124.6, 122.3, 119.4, 109.7, 100.4, 33.0, 21.9. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 254.1003; found 254.1021.

1,6-二甲基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3q**): 黄色油状物, 产率 45%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.50 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.19~7.14 (m, 2H), 7.13~7.10 (m, 2H), 7.08~7.04 (m, 1H), 7.04~7.01 (m, 1H), 3.84 (s, 3H), 2.54 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 139.8, 138.0, 134.5, 132.5, 128.6, 127.7, 125.6, 124.6, 122.3, 119.4, 109.7, 100.0, 33.1, 21.9. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 254.1003; found 254.1021.

1,7-二甲基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3r**): 黄色油状物, 产率 35%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.21~7.15 (m, 2H), 7.15~7.10 (m, 2H), 7.10~6.98 (m, 3H), 4.13 (s, 3H), 2.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.6, 135.6, 135.2, 129.9, 127.6, 124.6, 124.2, 123.6, 120.7, 119.7, 116.9, 99.1, 36.1, 18.6. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 254.1003; found 254.1021.

1-苯基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3s**):^[17] 黄色油状物, 产率 55%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.75~7.62 (m, 3H), 7.62~7.56 (m, 4H), 7.49~7.42 (m, 1H), 7.33 (dd, $J=8.0$, 7.2 Hz, 1H), 7.30~7.19 (m, 5H), 7.17~7.09 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 137.9, 137.8, 135.8, 132.8, 129.2, 128.8, 127.7, 126.1, 125.1, 123.9, 123.4, 122.3, 120.3, 119.0, 110.0, 102.9. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 302.1003; found 302.1018.

1-苄基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3t**)^[37]: 无色油状物, 产率 76%. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.66 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.40~7.35 (m, 3H), 7.35~7.31 (m, 1H), 7.30~7.27 (m, 1H), 7.20~7.19 (m, 4H), 7.18 (s, 1H), 7.15 (d, *J*=1.2 Hz, 1H), 7.14 (d, *J*=1.2 Hz, 1H), 7.10~7.06 (m, 1H), 5.39 (s, 2H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 139.5, 137.2, 136.6, 134.5, 130.1, 129.0, 128.7, 128.0, 127.0, 125.8, 124.7, 122.8, 120.8, 119.9, 110.3, 101.5, 50.5. HRMS (ESI) calcd for C₂₁H₁₈NS [M+H]⁺ 316.1160; found 316.1174.

1-异丙基-3-(苯硫基)-1*H*-吡啶(**3u**): 黄色油状物, 产率 86%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.68 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.50 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.33 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.21~7.19 (m, 3H), 7.17~7.12 (m, 2H), 7.11~7.07 (m, 1H), 4.77 (m, *J*=6.8 Hz, 1H), 1.62 (d, *J*=6.8 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 140.0, 136.6, 130.4, 130.1, 128.8, 125.8, 124.7, 122.5, 120.6, 120.0, 110.2, 100.8, 47.8. HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₈NS [M+H]⁺ 268.1160; found 268.1176.

辅助材料(Supporting Information) 所合成目标化合物的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Chung, W. J.; Griebel, J. J.; Kim, E. T.; Yoon, H.; Simmonds, A. G.; Ji, H. J.; Dirlam, P. T.; Glass, R. S.; Wie, J. J.; Nguyen, N. A.; Guralnick, B. W.; Park, J.; Somogyi, A.; Theato, P.; Mackay, M. E.; Sung, Y.-E.; Char, K.; Pyun, J. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 518.
(b) Horita, Y.; Takii, T.; Chiba, T.; Kuroishi, R.; Maeda, Y.; Kurono, Y.; Onozaki, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 6313.
(c) Ruan, L.; Fan, R.; Liu, X.; Chen, J.; Weng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1166 (in Chinese).
(阮铃莉, 范人杰, 刘幸海, 陈杰, 翁建全, 有机化学, **2015**, *35*, 1166.)
(d) Lee, E.-J.; Kim, K.-W.; Kim, G.-H.; Park, C.-E.; Choi, J.-H. *Fibers Polym.* **2018**, *19*, 1791.
- [2] (a) Dunbar, K. L.; Scharf, D. H.; Litomska, A.; Hertweck, C. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 5521.
(b) Chekler, E. L. P.; Elokda, H. M.; Butera, J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6709.
- [3] (a) Pourshab, M.; Asghari, S.; Mohseni, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2018**, *55*, 173.
(b) Zhang, B.; Kang, Y.; Shi, R. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1814 (in Chinese).
(张变香, 亢永强, 史瑞雪, 有机化学, **2016**, *36*, 1814.)
- [4] Funk, C. D. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2005**, *4*, 664.
- [5] La Regina, G.; Edler, M. C.; Brancale, A.; Kandil, S.; Coluccia, A.; Piscitelli, F.; Hamel, E.; De Martino, G.; Matesanz, R.; Diaz, J. F.; Scovassi, A. I.; Prosperi, E.; Lavecchia, A.; Novellino, E.; Artico, M.; Silvestri, R. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2865.
- [6] La Regina, G.; Coluccia, A.; Brancale, A.; Piscitelli, F.; Famiglini, V.; Cosconati, S.; Maga, G.; Samuele, A.; Gonzalez, E.; Clotet, B.; Schols, D.; Este, J. A.; Novellino, E.; Silvestri, R. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 6634.
- [7] Lavekar, A. G.; Equbal, D.; Saima, Sinha, A. K. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 180.
- [8] Gandeepan, P.; Koeller, J.; Ackermann, L. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1030.
- [9] Liu, X. X.; Cui, H. H.; Yang, D. S.; Dai, S. C.; Zhang, G. Q.; Wei, W.; Wang, H. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 1743.
- [10] Luckhurst, C. A.; Millichip, I.; Parker, B.; Reuberson, J.; Furber, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8878.
- [11] (a) Wang, C. C.; Wang, Z. H.; Wang, L.; Chen, Q.; He, M. Y. *Chin. J. Chem.* **2016**, *34*, 1081.
(b) Fan, W. G.; Yang, Q.; Xu, F. S.; Li, P. X. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10588.
- [12] (a) Jones, J. M.; Dupont, V. A.; Brydson, R.; Fullerton, D. J.; Nasri, N. S.; Ross, A. B.; Westwood, A. V. K. *Catal. Today* **2003**, *81*, 589.
(b) Chu, H.; Wu, L. W. *J. Environ. Sci. Health, Part A* **1998**, *33*, 1119.
- [13] Rostami, A.; Rostami, A.; Iranpoor, N.; Zolfigol, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 192.
- [14] (a) Wu, W.; Ding, Y. C.; Xie, P.; Tang, Q. J.; Pittman, C. U.; Zhou, A. H. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2151.
(b) Guo, T.; Wei, X. N.; Wang, H. Y.; Zhu, Y. L.; Zhao, Y. H.; Ma, Y. C. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9455.
(c) Guo, T.; Wei, X. N.; Zhu, Y. L.; Chen, H.; Han, S. L.; Ma, Y. C. *Synlett* **2018**, *29*, 1530.
(d) Ravi, C.; Reddy, N. N. K.; Pappula, V.; Samanta, S.; Adimurthy, S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9964.
(e) Thanh Binh, N.; Ermolenko, L.; Al-Mourabit, A. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4218.
- [15] Xiong, J.; Zhong, G. F.; Liu, Y. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 550.
- [16] Shibahara, F.; Kanai, T.; Yamaguchi, E.; Kamei, A.; Yamauchi, T.; Murai, T. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 237.
- [17] Li, J.; Li, C.; Yang, S.; An, Y.; Wu, W.; Jiang, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7771.
- [18] Ge, X.; Cheng, L.; Sun, F. L.; Liu, X. M.; Chen, X. Z.; Qian, C.; Zhou, S. D. *Catal. Commun.* **2019**, *123*, 32.
- [19] Thanh Binh, N. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1066.
- [20] (a) Wang, S.; Zhou, H.; Song, S.; Wang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 85 (in Chinese).
(王硕, 周宏勇, 宋沙沙, 王家喜, 有机化学, **2015**, *35*, 85.)
(b) Yu, D.; Wu, M.; Hu, Q.; Wang, L.; Lv, C.; Zhang, L. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *367*, 456.
(c) Masuda, K.; Ichitsuka, T.; Koumura, N.; Sato, K.; Kobayashi, S. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 1705.
- [21] Bahuguna, A.; Kumar, A.; Kumar, S.; Chhabra, T.; Krishnan, V. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3121.
- [22] Hong, K. B.; Lee, C. W.; Yum, E. K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 693.
- [23] Siddiki, S.; Kon, K.; Shimizu, K. *Chem-Eur. J.* **2013**, *19*, 14416.
- [24] (a) Tukhani, M.; Panahi, F.; Khalafi-Nezhad, A. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1456.
(b) Dong, Y.; Bi, J.; Zhu, D.; Meng, D.; Ming, S.; Guo, W.; Chen, Z.; Liu, Q.; Guo, L.; Li, T. *Cellulose* **2019**, *26*, 7355.
(c) Liu, B.; Zhou, H.; Li, Y.; Wang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 2554 (in Chinese).
(刘兵, 周宏勇, 李云庆, 王家喜, 有机化学, **2014**, *34*, 2554.)
- [25] Liu, X. M.; Chang, S.; Chen, X. Z.; Ge, X.; Qian, C. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 16013.
- [26] Baran, T.; Montes, A.; Arslan, H. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *72*, 94.
- [27] Chen, H.-Y.; Peng, W.-T.; Lee, Y.-H.; Chang, Y.-L.; Chen, Y.-J.; Lai, Y.-C.; Jheng, N.-Y.; Chen, H.-Y. *Organometallics* **2013**, *32*, 5514.
- [28] Gu, F.; Geng, J.; Li, M.; Chang, J.; Cui, Y. *ACS Omega* **2019**, *4*, 21421.
- [29] Wang, Y.; Liu, Q.; Xu, M.; Shu, G.; Jiang, M.; Fei, G.; Zeng, M. *J. Macromol. Sci. B* **2017**, *56*, 670.
- [30] Jiang, Y.; Wang, Y.; Han, Q.; Zhu, R.; Xiong, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 2068 (in Chinese).

- (江云兵, 王彦龙, 韩骞, 朱荣俊, 熊兴泉, 有机化学, **2014**, 34, 2068.)
- [31] Frindy, S.; Kadib, A.; Lahcini, M.; Primo, A.; Garcia, H. *ChemCatChem* **2015**, 7, 3307.
- [32] Wang, L.; Li, B.; Xu, F.; Shi, X.; Feng, D.; Wei, D.; Li, Y.; Feng, Y.; Wang, Y.; Jia, D.; Zhou, Y. *Biosens. Bioelectron.* **2016**, 79, 1.
- [33] Verma, S. K.; Ghorpade, R.; Pratap, A.; Kaushik, M. P. *Green Chem.* **2012**, 14, 326.
- [34] Chen, M.; Huang, Z.-T.; Zheng, Q.-Y. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11686.
- [35] Wang, P.; Tang, S.; Huang, P.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 3009.
- [36] Chen, M.; Luo, Y.; Zhang, C.; Guo, L.; Wang, Q.; Wu, Y. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 116.
- [37] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, Y. J.; Praneeth, K. *Synthesis* **2009**, 9, 1520.

(Li, L.; Fan, Y.)