四丁基碘化铵促进芳基磺酰肼和 4-羟基香豆素的硫醚化反应

朱福元 王彦梅 何明闯 严兆华* 林 森*

(南昌大学化学学院 南昌 330031)

摘要 芳基磺酰肼在四丁基碘化铵/盐酸体系作用下和 4-羟基香豆素发生硫醚化反应, 以 65%~94% 的产率得到了一系列 3-芳硫基-4-羟基香豆素化合物. 该方法具有较广的底物普适性、原料来源广泛且易得、操作简便和产物产率高等优点.

关键词 芳基磺酰肼; 4-羟基香豆素; 硫醚化反应; 四丁基碘化铵

Tetrabutylammonium Iodide Promoted Thioetherification of Arylsulfonylhydrazides with 4-Hydroxycoumarins

Zhu, Fuyuan Wang, Yanmei He, Mingchuang Yan, Zhaohua* Lin, Sen*

(College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract A facile approach for thioetherification of 4-hydroxycoumarins with arylsulfonyl hydrazides promoted by tetrabutylammonium iodide in the presence of hydrochloric acid was developed generating a series of 3-arylthio-4-hydroxycoumarins in 65%~94% yields. Broad scope and easy availability of substrates, simple operation and high yields of products are the advantages of this method.

Keywords arylsulfonyl hydrazide; 4-hydroxycoumarin; thioetherification; tetrabutylammonium iodide

含硫有机化合物是合成多种活性分子和功能材料的重要原料^[1], 因此 C—S 键构建方法的开发十分重要. 传统的 C—S 键构建方法经常使用钯、镍、铜等金属试剂^[2~4]和稳定性差与毒性高的硫源^[5~8], 因此传统方法存在着催化剂昂贵和所用硫源具有环境危害性等缺点. 开发新型的高效绿色的 C—S 键构建方法, 依然是具有挑战性的课题.

芳基磺酰肼可以通过形成芳基磺自由基和芳基硫正离子等物种来实现 C—S 键的构建. 与二硫醚、苯硫酚、磺酰氯等硫源相比, 芳基磺酰肼具有气味淡、毒性小、稳定性高、和廉价等优点, 可看作一类具有环保优势的硫源. 近些年来, 芳基磺酰肼作为一种良好的硫源已被开发应用于 C—S 键的构建中. 2013 年, 田仕凯课题组^[9]首次报道了磺酰肼在硫醚化反应中的应用. 随后 Singh 等^[10]考察了以磺酰肼和苯乙炔的硫醚化反应. 2014 年黄国生课题组^[11]和 Zhao 课题组^[12]分别报道了将其应用于 β -萘酚和吡啶酮的硫醚化反应的实验结果.

4-羟基香豆素是一类重要的具有抗癌、抗菌和抗病毒等多种活性的化合物^[13,14]. 为了更好地研究它们的活性, 人们致力于合成 4-羟基香豆素的各类衍生物. 4-羟基香豆素的硫醚化反应就是其中的一个方向. 2016 年, Lee 课题组^[15]报道了 4-羟基香豆素在铜盐作用下和芳基磺酰肼的硫醚化反应. 我们报道一种非金属条件下 4-羟基香豆素的硫醚化反应, 即 4-羟基香豆素在四丁基碘化铵/盐酸体系作用下和芳基磺酰肼的硫醚化反应, 以良好到优秀的产率生成了 3-芳硫基-4-羟基香豆素.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

首先, 以 4-羟基香豆素(**1a**, 0.3 mmol)和对甲苯磺酰肼(**2a**, 0.36 mmol)为底物, I_2 (0.15 equiv.)和对甲苯磺酸(*p*-TsOH, 1.0 equiv.)为添加剂, 异丙醇为溶剂, 在空气氛围下于 120 °C 反应 6 h, 以 62% 的产率顺利地得到目标产物 3-对甲苯硫基-4-羟基香豆素(**3a**). 随后, 探索了

* Corresponding author. E-mail: yanzh@ncu.cn

Received October 6, 2018; revised November 6, 2018; published online November 30, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21362022).

国家自然科学基金(No. 21362022)资助项目.

6 种不同碘化合物和一种溴化合物作为添加剂对反应的影响(Table 1, Entries 1~7). 当使用碘化钾、碘化铵、五氧化二碘、二乙酸碘苯[PhI(OAc)₂]和四丁基碘化铵时, 产物 **3a** 的产率仅为 21%~45%. 当使用四丁基碘化铵(TBAI)时, 产物 **3a** 产率提高到 67%. 由此可见, 在所考察的七种不同的碘化物和溴化物中, 四丁基碘化铵的促进效果最好. 接下来考察了不同酸添加剂在促进反应方面的影响(Table 1, Entries 8~11). 实验结果表明, 不同酸添加剂对反应有着显著的影响, 其中以盐酸(市售含量为 36%的浓盐酸)作为添加剂时促进效果最佳, 产物 **3a** 的产率提高到了 75%. 探索不同溶剂对硫醚化反应的影响时发现, 当使用乙酸和二甲亚砜作溶剂时, 都只有痕量的 **3a** 生成(Table 1, Entries 12, 13). 当以甲苯和乙腈作溶剂时, **3a** 的产率仅分别为 46%和 26% (Table 1, Entries 14, 15). 由此可见, 在所考察的几种溶剂中, 异丙醇的效果最好. 我们还研究了对甲苯磺酰肼的加入量对反应的影响(Table 1, Entries 16~18), 结果发现, 对甲苯磺酰肼的加入量增加时, 产物产率略有提升, 当加入

量为 2.0 equiv.时, **3a** 的产率为 81%. 此外, 考察了反应温度的影响(Table 1, Entries 19, 20). 结果发现, 当温度升高到 130 °C时, 反应效果不明显, 而当反应温度降低到 100 °C时, **3a** 的产率反而下降, 仅为 68%. 最后, 研究发现该反应对空气不敏感(Entry 21), 在氮气氛围下, 产物 **3a** 的产率也为 80%. 综上所述, 最佳反应条件为: **1a** (0.3 mmol), **2a** (0.6 mmol, 2.0 equiv.), TBAI (0.15 equiv.), HCl (1.0 equiv.), 异丙醇(2.0 mL)为溶剂, 120 °C, 氮气或空气氛围下反应 6 h.

1.2 底物的拓展

在获得最佳反应条件后, 对 4-羟基香豆素和芳基磺酰肼之间的硫醚化反应普适性进行了考察, 结果见表 2. 从表 2 所示结果可以看出, 6-甲基-4-羟基香豆素和 6-溴-4-羟基香豆素均能与对甲苯磺酰肼反应, 并以良好的产率得到硫醚化产物(**3b**, **3c**). 结构上类似的 2,4-二羟基喹啉也适用于该硫醚化反应, 并以中等产率生成了相应的产物 **3d**. 进一步研究发现, 苯磺酰肼的苯环对位取代基的电子效应对反应的影响并不明显, 无论富电子基团(甲基、甲氧基、叔丁基)还是缺电子基团(氟、氯、溴、三氟甲基)均能以 79%~93%的产率生成相应的硫醚化产物(**3e**~**3k**). 芳基磺酰肼苯环上的取代基所在的位置对反应有一定的影响, 当取代基在邻位和间位时, 相应产物产率均有所下降(**3l** 和 **3m**). 我们也考察了一个杂环的磺酰肼(噻吩-2-磺酰肼)和 4-羟基香豆素的反应, 结果以 69%给出了相应的产物(**3n**). 遗憾的是, 直链烷基磺酰肼不适合于这种硫醚化反应.

1.3 反应机理探讨

为了探索反应机理, 我们做了一系列的对照实验(Scheme 1). 首先, 进行了自由基抑制反应, 结果发现, 当在 **1a** 和 **2a** 反应体系中加入 3.0 equiv.四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)时, 反应产物 **3a** 的产率并没有明显的变化. 进一步使用 3.0 equiv. 2,4-二叔丁基对甲苯酚(BHT)代替 TEMPO 时, 反应产率依然没有明显的变化. 这些实验证明了该反应过程不涉及自由基反应. 为了进一步探索反应机制, 在标准反应条件下, 我们在对照反应中只加入对甲基苯磺酰肼(**2a**)而不加入 **1a**, 反应后, 分离得到两种产物 **C** (26%)和 **D** (72%), 然后将 **C** 和 **D** 分别在标准反应条件下与 4-羟基香豆素(**1a**)反应, 均能得到目标产物 **3a**. 进一步的控制实验发现, 当反应体系中盐酸和四丁基碘化铵都不存在的情况下, 没有任何反应发生. 体系中有盐酸存在而四丁基碘化铵不存在的情况下, **3a** 产率为 35%. 体系中没有盐酸存在但四丁基碘化铵存在的情况下, **3a** 产率为 12%. 由此可见, 单独使用盐酸或四丁基碘化铵作添加剂时, 对反应的促进效果不

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst	Acid	Solvent	2a / equiv.	Temp./ °C	Yield ^b / %
1	I ₂	<i>p</i> -TsOH	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	62
2	KI	<i>p</i> -TsOH	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	21
3	NH ₄ I	<i>p</i> -TsOH	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	29
4	I ₂ O ₅	<i>p</i> -TsOH	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	40
5	PhI(OAc) ₂	<i>p</i> -TsOH	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	36
6	TBAI	<i>p</i> -TsOH	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	67
7	TBAB	<i>p</i> -TsOH	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	45
8	TBAI	CF ₃ COOH	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	37
9	TBAI	HCl	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	75
10	TBAI	HBr	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	67
11	TBAI	HI	<i>i</i> -PrOH	1.2	120	59
12	TBAI	HCl	AcOH	1.2	120	Trace
13	TBAI	HCl	DMSO	1.2	120	Trace
14	TBAI	HCl	Toluene	1.2	120	46
15	TBAI	HCl	MeCN	1.2	120	26
16	TBAI	HCl	<i>i</i> -PrOH	1.5	120	78
17	TBAI	HCl	<i>i</i> -PrOH	2.0	120	81
18	TBAI	HCl	<i>i</i> -PrOH	2.5	120	80
19	TBAI	HCl	<i>i</i> -PrOH	2.0	130	81
20	TBAI	HCl	<i>i</i> -PrOH	2.0	100	68
21 ^c	TBAI	HCl	<i>i</i> -PrOH	2.0	120	80

^a All reactions were carried out in a sealed tube with **1a** (0.3 mmol), TBAI (0.15 equiv.), acid (1.0 equiv.), solvent (2.0 mL), in air, 6 h. ^b Isolated yields.

^c Under nitrogen.

表 2 底物的拓展^a
Table 2 Generality of substrates

^a Reaction conditions: **1** (1.0 mmol), **2** (2.0 mmol, 2.0 equiv.), TBAI (0.15 equiv.), HCl (1.0 equiv.), *i*-PrOH (2.0 mL), 120 °C, in air, 6 h. The reaction was conducted in a sealed tube. Isolated yields.

明显。此外, 当反应体系中 **1a** 和四丁基碘化铵都不存在时, **2a** 于异丙醇中在盐酸作用下发生反应生成 **C** (62%) 和 **D** (19%)。当反应体系中 **1a** 和盐酸都不存在时, **2a** 于异丙醇中在四丁基碘化铵作用下同样发生反应但只生成 **C** (21%)。根据这些对照实验结果和以往的相关文献报道^[9,11,17,18], 我们对该反应机理进行了合理的推测 (Scheme 2)。该反应可能涉及到两个途径。首先, **2a** 在水存在下于酸性介质中加热会生成 **C** 和 **D**, 此过程产生的 **C** 和 **D** 均能直接与 **1a** 作用分别得到 **3a**。其次, **C** 同时还能将碘负离子氧化成碘单质和 **D**, 生成的碘单质又进一步促进 **2a** 转化成 **C**。这样就完成了四丁基碘化铵促进的 4-羟基香豆素的硫醚化反应。

2 结论

以芳基磺酰肼为硫源, 四丁基碘化铵为促进剂, 在盐酸存在下成功地实现了 4-羟基香豆素的 C-3 硫醚化反应, 以 65%~94% 的产率得到一系列 3-芳硫基-4-羟基香豆素衍生物。该方法具有底物普适性广、原料来源易得、操作简便和产物产率高等优点。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 及 ¹³C NMR 为 Agilent 400 核磁共振仪, TMS 作为内标, CDCl₃ 或者 DMSO-*d*₆ 作溶剂。实验所用溶剂使用前均按照处理溶剂的标准方法进行。所使用的各种试剂和 4-羟基香豆素及其衍生物均为市售。苯磺酰肼及其衍生物均根据文献合成^[16]。板层析使用 GF₂₅₄ 硅胶, 柱层析使用 200~300 目硅胶, 吸附样品使用 60~100 目粗硅胶, 展开剂为石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂。

3.2 实验方法

在 25 mL 的封管中依次加入 4-羟基香豆素 (0.3 mmol)、芳基磺酰肼 (0.6 mmol, 2.0 equiv.)、四丁基碘化铵 (0.15 equiv.)、盐酸 (36%, 0.3 mmol, 1.0 equiv.) 和异丙醇 (2.0 mL), 在 120 °C 的条件下反应 6 h。反应结束后, 将反应液温度降到室温, 用 10 mL 水稀释, 然后用二氯甲烷萃取 (10 mL × 3)。合并有机相, 用无水硫酸钠干燥。过滤, 经旋转蒸发仪减压除去溶剂。残渣经硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为石油醚和乙酸乙酯 (V/V = 10/1), 得到 3-芳硫基-4-羟基香豆素及其衍生物。

图式 1 控制实验

Scheme 1 Control experiments

图式 2 推测的反应机理

Scheme 2 Proposed reaction mechanism

3-[(4-甲基苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3a**): 无色固体, 收率 81%. m.p. 161~162 °C(文献值^[5] m.p. 160~161 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.92 (dd, *J*=8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.72~7.64 (m, 1H), 7.42~7.33 (m, 2H),

7.08 (t, *J*=8.0 Hz, 4H), 2.21 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.46, 161.27, 153.39, 135.58, 134.02, 132.64, 130.12, 127.33, 124.76, 124.68, 116.90, 116.12, 20.91.

6-甲基-3-[(4-甲基苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3b**): 无色固体, 收率 78%. m.p. 180~181 °C(文献值^[15] m.p. 182~185 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.70 (d, *J*=2.2 Hz, 1H), 7.47 (dd, *J*=8.5, 2.1 Hz, 1H), 7.27 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.05 (s, 4H), 2.35 (s, 3H), 2.19 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.47, 161.39, 151.52, 135.53, 134.88, 134.02, 132.66, 130.12, 127.17, 124.25, 116.69, 115.67, 95.36, 20.90, 20.78.

3-[(4-甲基苯基)巯基]-6-溴-4-羟基香豆素(**3c**): 无色固体, 收率 84%. m.p. 182~184 °C(文献值^[7] 183~185 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.98 (d, *J*=2.5 Hz, 1H), 7.79 (dd, *J*=8.8, 2.5 Hz, 1H), 7.35 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.09~7.03 (m, 4H), 2.19 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.37, 160.90, 152.40, 136.24, 135.59, 132.47, 130.10, 127.33, 126.76, 119.30, 118.21, 116.34, 96.33, 20.91.

3-[(4-甲基苯基)巯基]-2,4-喹啉二醇(**3d**): 无色固体, 收率 65%. m.p. 295~296 °C(文献值^[15] 295~297 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.57 (s, 1H), 11.09 (s, 1H), 7.86 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.52 (t, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.27 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 7.15 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.02 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.98 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 2.17 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 165.62, 162.06, 139.42, 134.95, 133.55, 132.43, 129.92, 126.86, 124.20, 121.93, 115.64, 114.68, 101.39, 20.88.

3-苯巯基-4-羟基香豆素(**3e**): 无色固体, 收率 85%. m.p. 196~198 °C(文献值^[5] 197~198 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.93 (dd, *J*=8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.74~7.64 (m, 1H), 7.44~7.34 (m, 2H), 7.30~7.08 (m, 5H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.90, 161.32, 153.45, 136.31, 134.13, 129.53, 126.57, 125.96, 124.79, 124.71, 116.94, 116.08, 94.67.

3-[(4-甲氧基苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3f**): 无色固体, 收率 83%. m.p. 122~123 °C(文献值^[7] 123~125 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.88 (dd, *J*=8.2, 1.8 Hz, 1H), 7.62~7.55 (m, 1H), 7.38 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.33~7.26 (m, 2H), 6.78 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 3.72 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 166.13, 161.01, 159.64, 153.44, 133.67, 132.14, 124.37, 124.24, 123.41, 116.85, 114.98, 113.96, 99.10, 55.34.

3-[(4-叔丁基苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3g**): 无色固

体, 收率 79%. m.p. 206~208 °C (文献值^[7] 207~209 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.90 (d, *J*=6.7 Hz, 1H), 7.61 (t, *J*=7.1 Hz, 1H), 7.37~7.22 (m, 6H), 1.24 (s, 9H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 166.72, 160.93, 153.56, 150.74, 133.82, 129.44, 128.76, 126.45, 124.40, 124.28, 116.92, 113.89, 95.75, 34.49, 31.16.

3-[(4-氟苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3h**): 无色固体, 收率 82%. m.p. 188~190 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.93 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.68 (t, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.42~7.33 (m, 2H), 7.25 (dd, *J*=8.6, 5.2 Hz, 2H), 7.11 (t, *J*=8.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.64, 162.35, 161.30, 159.93, 153.43, 134.07, 131.77 (d, *J*=3.0 Hz), 124.48 (d, *J*=8.1 Hz), 116.90, 116.60, 116.38, 116.17, 95.51. HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₀FO₃S [M+H⁺] 289.0329; found 289.0340.

3-[(4-氯苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3i**): 无色固体, 收率 93%. m.p. 187~188 °C (文献值^[5] 187~188 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.93 (dd, *J*=8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.69 (ddd, *J*=8.8, 7.3, 1.7 Hz, 1H), 7.43~7.34 (m, 2H), 7.30 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.19 (d, *J*=8.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 169.05, 161.25, 153.50, 135.62, 134.15, 130.55, 129.36, 128.45, 124.83, 124.68, 116.94, 116.22, 94.43.

3-[(4-溴苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3j**): 淡黄色固体, 收率 81%. m.p. 197~199 °C (文献值^[5] 197~198 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.93 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.69 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.46~7.33 (m, 4H), 7.12 (d, *J*=8.2 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 169.09, 161.25, 153.49, 136.20, 134.18, 132.23, 128.71, 124.83, 124.70, 118.73, 116.95, 116.21, 94.29.

3-[(4-三氟甲基苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3k**): 无色固体, 收率 87%. m.p. 183~185 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.95 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.70 (t, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.57 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.45~7.32 (m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 169.63, 161.29, 153.61, 142.74, 134.26, 133.08, 126.39, 126.15 (q, *J*=3.7 Hz), 124.89, 124.69, 116.98, 116.84, 116.34, 93.06. HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₁₀F₃O₃S [M+H⁺] 339.0297; found 339.0291.

3-[(3-溴苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3l**): 无色固体, 收率 67%. m.p. 208~211 °C (文献值^[7] 208~210 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.93 (dd, *J*=7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.71~7.64 (m, 1H), 7.44~7.28 (m, 4H), 7.23~7.14 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 169.39, 161.37, 153.54, 139.47, 134.21, 131.41, 128.72, 128.44,

125.50, 124.87, 124.68, 122.63, 116.97, 116.29, 93.66.

3-[(2-甲基苯基)巯基]-4-羟基香豆素(**3m**): 无色固体, 收率 74%. m.p. 201~204 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.97~7.91 (m, 1H), 7.74~7.66 (m, 1H), 7.45~7.36 (m, 2H), 7.21~7.15 (m, 1H), 7.03 (dd, *J*=5.6, 3.4 Hz, 2H), 6.84 (dd, *J*=5.6, 3.5 Hz, 1H), 2.37 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 169.02, 161.20, 153.48, 135.35, 135.18, 134.09, 130.57, 127.03, 125.57, 125.20, 124.72, 124.69, 116.94, 116.14, 94.17, 19.97. HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₁₃O₃S [M+H⁺] 285.0580; found 285.0587.

3-(噻吩-2-基)巯基-4-羟基香豆素(**3n**): 无色固体, 收率 69%. m.p. 189~191 °C (文献值^[15] 190~193 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.89 (dd, *J*=8.3, 1.6 Hz, 1H), 7.62 (td, *J*=7.5, 1.7 Hz, 1H), 7.49 (dd, *J*=5.3, 1.4 Hz, 1H), 7.37~7.29 (m, 2H), 7.26 (dd, *J*=3.6, 1.4 Hz, 1H), 6.95 (dd, *J*=5.3, 3.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.27, 161.14, 153.15, 134.11, 133.53, 132.73, 129.89, 127.94, 124.84, 124.72, 116.85, 116.02, 98.58.

4-甲基苯硫代磺酸 S-(4-甲基苯基)酯(**C**): 无色固体, 收率 26%. m.p. 75~76 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.43 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.20 (t, *J*=8.6 Hz, 4H), 7.12 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 144.59, 142.05, 140.31, 136.47, 130.19, 129.35, 127.56, 124.47, 21.68, 21.49.

对甲苯二硫醚(**D**): 淡黄色液体, 收率 72%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.40 (s, 4H), 7.11 (d, *J*=7.8 Hz, 4H), 2.32 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 137.43, 133.85, 129.81, 128.48, 21.10.

辅助材料(Supporting information) 产物 **3a~3n** 和中间体 **C** 与 **D** 的核磁共振氢谱和碳谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Maloney, K. M.; Kuethe, J. T.; Linn, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 102.
(b) Liang, S.; Zhang, R.-Y.; Xi, L.-Y.; Chen, S.-Y.; Yu, X.-Q. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11874.
(c) Gingras, M.; Chabre, Y. M.; Roy, M.; Roy, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4823.
- [2] (a) Shen, C.; Zhang, P. F.; Sun, Q.; Bai, S. Q.; Hor, T. S. A.; Liu, X. *G. Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 291.
(f) Xiao, F. H.; Chen, S. Q.; Tian, J. X.; Huang, H. W.; Liu, Y. J.; Deng, G.-J. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1538.
- [2] (a) Qiao, Z.-J.; Liu, H.; Xiao, X.; Fu, Y.; Wei, J.-P.; Li, Y.-X.; Jiang, X.-F. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2594.
(b) Cheng, Y.-N.; Peng, Q.; Fan, W.-G.; Li, P.-X. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5812.
(c) Zhu, F.; Wang, Z.-X. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1601.

- [3] Zhu, J.-Y.; Chen, Y.; Lin, F.; Wang, B.-S.; Chen, Z.-W.; Liu, L.-X. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3711.
- [4] (a) Bates, C. G.; Saejueng, P.; Doherty, M. Q.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 5005.
(b) Zhu, W.; Ma, D.-W. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2696.
(c) Ranjit, S.; Lee, R.; Heryadi, D.; Shen, C.; Wu, J.-E.; Zhang, P.-F.; Huang, K.-W.; Liu, X.-G. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8999.
(d) Zhu, J.-Y.; Chen, Y.; Lin, F.; Wang, B.-S.; Chen, Z.-W.; Liu, L.-X. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3711.
(e) Li, H.-L.; Wang, Z. L.; Deng, W.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2419 (in Chinese).
(李红亮, 王正林, 邓卫平, 有机化学, **2016**, *36*, 2419.)
- [5] Parumala, S. K. R.; Peddinti, R. K. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4068.
- [6] Wang, D. Y.; Zhang, R. X.; Lin, S.; Yan, Z. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2757 (in Chinese).
(王丁意, 张荣兴, 林森, 邓瑞红, 严兆华, 有机化学, **2016**, *36*, 2757).
- [7] Guo, T.; Wei, X.-N. *Synlett* **2017**, *28*, 2499.
- [8] Zhang, R. X.; Jin, S. Z.; Wan, Y. X.; Lin, S.; Yan, Z. H. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 841.
- [9] Yang, F.-Y.; Tian, S.-K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4929.
- [10] Singh, R.; Raghuvanshi, D. S.; Singh, K. N. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4202.
- [11] Kang, X.; Yan, R. L.; Yu, G. Q.; Pang, X. B.; Liu, X. X.; Li, X. X.; Xiang, L. K.; Huang, G. S. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10605.
- [12] Zhao, X.; Zhang, L. P.; Li, T. J.; Liu, G. Y.; Wang, H. M.; Lu, K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13121.
- [13] Giri, S.; Mishra, A. K. *Agric. Food Chem.* **1984**, *32*, 759.
- [14] Garazd, M. M.; Garazd, Ya. L.; Khilya, V. P. *Chem. Nat. Compd.* **2003**, *39*, 54.
- [15] Paul, S.; Shrestha, R.; Edison, I. J. N. T.; Lee, Y. R.; Kim, S. H. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3050.
- [16] Zhu, J. W.; Sun, S.; Xia, M. F.; Gu, N.; Cheng, J. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 2153.
- [17] Roy, C. S.; Fadikar, P.; Ul Hoque, I.; Maity, S. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 332.
- [18] Caputo, R.; Ferreri, C.; Palumbo, G. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5377.

(Zhao, X.)