无金属催化快速合成 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑

刘天宝* 彭艳芬 桂美芳 章敏*

(池州学院化学与材料工程学院 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 报道了在室温条件下, 二醋酸碘苯促进 3-[1-(4-取代萘基)]-1-芳酰基硫脲自身关环得到一系列 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑衍生物. 该方法具有反应条件温和, 反应迅速, 操作简单, 原子利用率高, 无需金属催化以及底物范围广等优点. 该方法也为萘并[1,2-*d*]噻唑衍生物的合成提供了新的高效途径.

关键词 萘并[1,2-*d*]噻唑; 硫脲; 二醋酸碘苯; 无金属催化

Metal-Free Rapid Synthesis of 2-Aroylamino Naphtho[1,2-*d*]thiazoles

Liu, Tianbao* Peng, Yanfen Gui, Meifang Zhang, Min*

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

Abstract A novel and efficient approach has been developed to synthesize 2-aroylamino naphtho[1,2-*d*]thiazole compounds through the reaction between 3-[1-(4-substituted naphthyl)]-1-arylothiourea and iodosobenzene diacetate (IBD) under ambient air. A library of naphtho[1,2-*d*]thiazole derivatives having a variety of substituents has been synthesized. A plausible reaction pathway has been predicted. This reaction offers a metal-free synthesis, broad substrate scope, easily accessible reactants, excellent regioselectivity, room temperature reaction conditions under ambient air. The reported method is the efficient approach for the synthesis of naphtho[1,2-*d*]thiazole derivatives.

Keywords naphtho[1,2-*d*]thiazole; thiourea; iodosobenzene diacetate; metal-free

萘并噻唑类化合物长期以来备受人们关注, 尤其是在染料^[1]和医疗诊断^[2]领域. 由于萘并噻唑基团存在刚性平面结构和离域的大 π 键, 致使萘并噻唑类化合物荧光量子产率较高, 近年来在荧光探针制备方面极受重视^[3], 特别是其结构中含有 N 和 S 原子, 可与金属产生配位等作用, 使他们在荧光探针方面的应用发展迅猛.

目前合成萘并[1,2-*d*]噻唑衍生物的方法报道不多. 传统的合成方法是以 1,4-萘醌为起始原料, 先与硫脲进行缩合, 然后再与羟胺反应获得萘并[1,2-*d*]噻唑化合物^[4]. 2012 年, Zhang 等^[5]改进了此类化合物的合成方法, 以 1-萘胺、硫和甲苯(对二甲苯)为原料, 在 250~275 °C, 无催化剂条件下, 反应 1.5~3.5 h, 得到 2-芳基萘并[1,2-*d*]噻唑. 2017 年, Jonaghani 等^[6]则以 1-萘胺、硫和 2-甲基喹啉为原料, 经四步反应得到预期结果. 二醋酸碘苯(IBD)由于具有高反应性、良好稳定性和低毒性等

优点^[7]而备受关注, 在 C—N^[8], C—O^[9]和 C—S^[10]键的构筑等方面, 都取得了令人满意的结果. 然而, 却未发现它应用于萘并[1,2-*d*]噻唑的合成. 基于此, 本工作研究了二醋酸碘苯促进芳酰基硫脲自身关环制备 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑的可行性. 结果发现, 该方法可顺利合成一系列 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑衍生物, 反应快速, 条件温和, 产率良好.

1 结果与讨论

以 3-(1-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲自身关环的反应为模板, 对该反应进行了研究(表 1). 反应以 3-(1-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲(**1a**, 0.94 mmol)和 IBD (0.94 mmol)为底物, 乙腈为溶剂, 在温度 80 °C 条件下反应 30 min, 以 68% 的收率得到 2-(4-甲基苯甲酰氨基)

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

Received April 11, 2019; revised May 27, 2019; published online July 2, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21271035), the Natural Science Foundation of Anhui Province (No. 1808085QB48) and the Provincial Teaching Team of Organic Chemistry (No. 2017jxt051).

国家自然科学基金(No. 21271035)、安徽省自然科学基金(No. 1808085QB48)和安徽省有机化学省级教学团队(No. 2017jxt051)资助项目.

萘并[1,2-*d*]噻唑(**2a**)(表 1, Entry 1). 随后, 对各种反应条件进行优化. IBD 的用量筛选结果表明, 随着 IBD 用量的增加, 反应产率也随之增加(表 1, Entries 2, 3), 但超过 1.2 equiv. 时, 反应体系变得复杂, 致使产率下降(表 1, Entries 4, 5). 通过温度的筛选发现, 反应温度在 20 °C 以上时, 反应的产率相差不大(表 1, Entries 6~11), 在低于 20 °C 时产率则下降非常明显(表 1, Entry 12), 为此, 选择 20 °C 为适宜的反应温度. 溶剂的筛选结果表明, 乙腈为最佳的反应溶剂(表 1, Entries 13~18). 最后我们对反应时间进行了考察, 发现反应迅速, 薄层色谱(TLC)检测, 5 min 原料即全部消失, 产率达到 87%(表 1, Entry 21), 延长反应时间, 产率无明显变化(表 1, Entries 19, 20). 因此选择 5 min 为最佳反应时间. 通过以上筛选确定比较适宜的反应条件为: **1a** (0.94 mmol), IBD (1.13 mmol), 反应时间 5 min, 反应温度为 20 °C, 溶剂为乙腈.

表 1 2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2a**)合成条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions on the synthesis of 2-(4-methyl benzoylamino)naphtho[1,2-*d*]thiazole (**2a**)

Entry	IBD/equiv.	Temp./°C	Time/min	Solvent	Yield ^b /%
1	1.0	80	30	CH ₃ CN	68
2	1.1	80	30	CH ₃ CN	74
3	1.2	80	30	CH ₃ CN	83
4	1.3	80	30	CH ₃ CN	75
5	1.4	80	30	CH ₃ CN	67
6	1.2	70	30	CH ₃ CN	83
7	1.2	60	30	CH ₃ CN	82
8	1.2	50	30	CH ₃ CN	86
9	1.2	40	30	CH ₃ CN	85
10	1.2	30	30	CH ₃ CN	86
11	1.2	20	30	CH ₃ CN	86
12	1.2	14	30	CH ₃ CN	44
13	1.2	20	30	CH ₃ CH ₂ OH	60
14	1.2	20	30	CH ₃ OH	65
15	1.2	20	30	THF	43
16	1.2	20	30	Petroleum ether	22
17	1.2	20	30	1,4-Dioxane	40
18	1.2	20	30	AcOH	80
19	1.2	20	20	CH ₃ CN	86
20	1.2	20	10	CH ₃ CN	86
21	1.2	20	5	CH ₃ CN	87

^a All reactions were performed in air. The mixture of **1a** (0.94 mmol), catalyst, and solvent (30 mL) was placed in a three-necked round bottom flask (50 mL).

^b Isolated yields.

将以上优化的反应条件应用于各种 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑的合成, 结果如表 2 所示. 3-(1-萘基)-1-芳酰基硫脲中与羰基相连的苯环上带有给电子基团 CH₃ 时, 产物 **2** 的产率均较高(**2a**~**2c**); 与羰基相连的苯环上带有卤素时, F 取代物的产率明显高于 Cl 或 Br 取代物(**2d**~**2i**); 将与羰基相连的取代基换成咪唑环(**2j**), 或在萘环的 4 位碳上引入溴(**2k**~**2n**), 对反应结果没有明显影响, 均能以良好的产率得到预期产物.

为进一步拓展反应底物的普适性, 尝试从 β -萘胺出发, 首先合成得到相应的硫脲 3-(2-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲, 然后采用上述筛选出的最优条件进行关环尝试. 实验结果表明, 上述实验的最佳条件并不能作为 3-(2-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲的最优关环反应条件, 薄层色谱(TLC)检测发现, 反应 5 min, 体系中仍然存在大量的原料, 且体系较为复杂, 有多个新点出现, 延长反应时间或者提高反应温度, 实验结果均未得到改善. 处理反应体系, 分离出主要产物, 经 IR, ¹H NMR, ¹³C NMR 和 HRMS 表征发现主产物为 2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**4**), 但产率仅 8% (Eq. 1).

根据实验结果和相关文献^[10c,11], 提出 3-[1-(4-取代萘基)]-1-芳酰基硫脲自身关环反应的可能机理, 如 Scheme 1 所示. 首先, **1** 中的硫羰基可由酮式转为烯胺式 **5**, **5** 中的巯基与 IBD 作用得到 **6**, 进而发生分子内成环反应得到噻唑啉环 **7**, 同时失去一分子碘苯和醋酸根离子. 然后醋酸根离子进攻噻唑啉环上的氢原子使其脱去一分子醋酸, 即可得到目标产物 **2**.

2 结论

发展了一种在 IBD 作用下 3-[1-(4-取代萘基)]-1-芳酰基硫脲自身关环反应合成 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑类化合物的方法. 通过对反应温度、催化剂用量、时间以及溶剂等条件的优化实现了 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑类化合物的高效制备. 该方法条件温和, 反应迅速, 操作简便, 为该类化合物提供了一种高效的合成方法.

表 2 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑衍生物 **2** 的合成^a
Table 2 Synthesis of 2-arylamino naphtho[1,2-*d*]thiazoles **2**

^a Reaction conditions: **1** (0.94 mmol), IBD (1.13 mmol), CH₃CN (30 mL), 5 min, 20 °C. The value in parentheses is isolated yield.

图式 1 生成 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑类化合物可能的反应机理
Scheme 1 A plausible mechanism for the formation of 2-arylamino naphtho[1,2-*d*]thiazoles

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 和 ¹³C NMR 采用 AVANCE III HD 500 MHz 核磁共振仪和 BRUKER 400 MHz 核磁共振仪测定,

内标为 TMS, 溶剂为 CDCl₃ 和 DMSO-*d*₆; HRMS 采用 Q-Exactive 型液相色谱-高分辨质谱联用仪(ESI 离子源)测定; IR 用 Nicolet iS10 型傅立叶变换红外光谱仪测定(KBr 压片); 熔点采用 XT-4 型双目显微熔点测定仪(温度未经校正)测定. 实验所用各种试剂均为市售分析纯

试剂.

3.2 实验方法

3.2.1 3-[1-(4-取代苯基)]-1-芳酰基硫脲 **1a~1n** 的合成

以 3-(1-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲(**1a**)为例, 在 250 mL 三颈烧瓶中依次加入 KSCN (5.00 g, 51.55 mmol) 和无水丙酮(60 mL), 混合物加热至回流. 随后, 滴加对甲基苯甲酰氯(5.72 mL, 42.94 mmol)的无水丙酮(25 mL)溶液, 滴加完毕后出现大量白色固体, 继续反应 30 min, 再缓慢加入 1-萘胺(6.14 g, 42.94 mmol)的无水丙酮(30 mL)溶液, 混合物继续加热回流至反应结束(TLC 检测). 然后, 将反应液倒入到 1000 mL 去离子水中, 有大量白色固体析出, 抽滤, 粗产品用无水乙醇重结晶得到 10.30 g 纯净的 3-(1-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲(**1a**), 白色固体, 产率 75%. m.p. 177~178 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.79 (s, 1H), 9.26 (s, 1H), 8.04 (d, $J=7.20$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J=7.80$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J=8.20$ Hz, 3H), 7.51~7.59 (m, 3H), 7.34 (d, $J=8.10$ Hz, 2H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 180.2, 167.2, 145.0, 134.2, 133.6, 130.0, 128.7, 128.7, 128.6, 128.0, 127.7, 127.0, 126.5, 125.3, 123.9, 121.8, 21.8; IR (KBr) ν : 3198, 3056, 1668, 1606, 1582, 1532, 1465, 1334, 1260, 1159, 810, 803, 775, 694 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 343.0881, found 343.0872.

3-(1-萘基)-1-(3-甲基苯甲酰基)硫脲(**1b**): 白色固体, 产率 82%. m.p. 184~185 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.77 (s, 1H), 9.27 (s, 1H), 8.04 (t, $J=7.70$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=7.50$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 7.72~7.75 (m, 2H), 7.52~7.59 (m, 3H), 7.42~7.47 (m, 2H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 180.1, 167.4, 139.4, 134.7, 134.2, 133.6, 131.6, 129.2, 128.7, 128.5, 128.2, 128.0, 127.0, 126.5, 125.3, 124.7, 123.9, 121.7, 21.4; IR (KBr) ν : 3244, 3043, 1664, 1599, 1510, 1375, 1270, 1153, 804, 775, 710 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 343.0881, found 343.0873.

3-(1-萘基)-1-(2-甲基苯甲酰基)硫脲(**1c**): 白色固体, 产率 82%. m.p. 187~188 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.66 (s, 1H), 9.02 (s, 1H), 8.05 (t, $J=8.30$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=8.20$ Hz, 1H), 7.60 (t, $J=7.70$ Hz, 2H), 7.53~7.57 (m, 2H), 7.47 (t, $J=7.50$ Hz, 1H), 7.34 (d, $J=7.50$ Hz, 2H), 2.61 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 180.1, 169.7, 137.8, 134.2, 133.5, 132.8, 132.2, 132.0, 128.7, 128.5, 128.0, 127.1, 127.0, 126.5, 126.4, 125.3, 123.9, 121.7, 20.3; IR (KBr) ν : 3220, 3058, 1674, 1598, 1528, 1324, 1260, 807, 776, 748,

709, 672 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 343.0881, found 343.0871.

3-(1-萘基)-1-(2-氯苯甲酰基)硫脲(**1d**): 白色固体, 产率 75%. m.p. 186~188 °C (Lit.^[12] 191.0~192.3 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.53 (s, 1H), 9.46 (s, 1H), 8.03~8.07 (m, 2H), 7.92 (d, $J=7.60$ Hz, 1H), 7.84~7.87 (m, 2H), 7.52~7.61 (m, 5H), 7.43~7.47 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.4, 166.3, 134.2, 133.5, 133.4, 132.1, 131.3, 131.1, 130.7, 128.7, 128.5, 128.1, 127.6, 127.1, 126.5, 125.3, 123.9, 121.7; IR (KBr) ν : 3220, 3053, 3016, 1687, 1599, 1531, 1252, 1182, 802, 775, 703 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 363.0335, found 363.0320.

3-(1-萘基)-1-(3-氯苯甲酰基)硫脲(**1e**): 白色固体, 产率 77%. m.p. 194~196 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.62 (s, 1H), 9.20 (s, 1H), 8.03 (dd, $J=11.00$, 8.00 Hz, 2H), 7.97 (t, $J=1.90$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J=7.50$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J=8.20$ Hz, 1H), 7.80~7.82 (m, 1H), 7.64~7.66 (m, 1H), 7.50~7.61 (m, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.7, 165.8, 135.8, 134.2, 133.9, 133.4, 130.6, 128.7, 128.5, 128.1, 127.1, 126.5, 125.4, 125.3, 123.9, 121.6; IR (KBr) ν : 3230, 3157, 3048, 1674, 1596, 1568, 1505, 1434, 1328, 1249, 882, 819, 790, 776, 712 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 363.0335, found 363.0322.

3-(1-萘基)-1-(4-氯苯甲酰基)硫脲(**1f**): 淡黄色固体, 产率 76%. m.p. 185~187 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.66 (s, 1H), 9.25 (s, 1H), 8.02 (d, $J=7.30$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J=8.50$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 7.51~7.59 (m, 5H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.9, 166.1, 140.5, 134.2, 133.5, 130.0, 129.6, 129.1, 128.7, 128.5, 128.1, 127.1, 126.5, 125.3, 123.9, 121.6; IR (KBr) ν : 3190, 3062, 1672, 1592, 1532, 1484, 1463, 1259, 843, 805, 791, 774, 744, 708 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 363.0335, found 363.0328.

3-(1-萘基)-1-(3-溴苯甲酰基)硫脲(**1g**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 176~177 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.62 (s, 1H), 9.22 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.02 (dd, $J=11.50$, 7.90 Hz, 2H), 7.92 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.84~7.87 (m, 2H), 7.79 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.53~7.60 (m, 3H), 7.43 (t, $J=7.90$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.7, 165.7, 136.8, 134.2, 133.6, 133.4, 131.0, 130.7, 128.7, 128.4, 128.1, 127.1, 126.5, 125.9, 125.3, 123.8, 123.5, 121.6; IR (KBr) ν : 3235, 3152, 3047, 1673,

1596, 1564, 1505, 1435, 1326, 1248, 877, 813, 791, 748, 705 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 406.9830, found 406.9819.

3-(1-萘基)-1-(4-溴苯甲酰基)硫脲(**1h**): 黄色固体, 产率 78%. m.p. 184~185 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.66 (s, 1H), 9.23 (s, 1H), 8.02 (dd, $J=7.70$, 3.70 Hz, 2H), 7.91 (d, $J=7.90$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=8.20$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J=8.50$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=8.40$ Hz, 2H), 7.53~7.59 (m, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.8, 166.3, 134.2, 133.5, 132.6, 130.4, 129.1, 128.7, 128.5, 128.1, 127.1, 126.5, 125.3, 123.9, 121.6; IR (KBr) ν : 3280, 3132, 3050, 1666, 1629, 1588, 1482, 1329, 1256, 870, 845, 772, 754, 701 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 406.9830, found 406.9821.

3-(1-萘基)-1-(4-氟苯甲酰基)硫脲(**1i**): 白色固体, 产率 75%. m.p. 180~182 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.69 (s, 1H), 9.26 (s, 1H), 8.02 (d, $J=7.60$ Hz, 2H), 7.94~7.98 (m, 2H), 7.91 (d, $J=7.40$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 7.52~7.59 (m, 3H), 7.19~7.23 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.9, 166.1, 166.0 ($^1J_{\text{CF}}=255.00$ Hz), 134.2, 133.5, 130.3 ($^3J_{\text{CF}}=10.00$ Hz), 128.7, 128.5, 128.0, 127.8 ($^4J_{\text{CF}}=3.75$ Hz), 127.0, 126.5, 125.3, 123.9, 121.6, 116.5 ($^2J_{\text{CF}}=22.50$ Hz); IR (KBr) ν : 3213, 3062, 1668, 1626, 1600, 1575, 1504, 1237, 874, 815, 772, 737, 694 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$: 347.0631, found 347.0625.

3-(1-萘基)-1-(2-呋喃甲酰基)硫脲(**1j**): 白色固体, 产率 73%. m.p. 182~184 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.47 (s, 1H), 9.37 (s, 1H), 8.02 (dd, $J=15.30$, 7.90 Hz, 2H), 7.90 (d, $J=7.70$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 7.62~7.63 (m, 1H), 7.51~7.58 (m, 3H), 7.43 (d, $J=3.60$ Hz, 1H), 6.64 (dd, $J=3.60$, 1.70 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.6, 157.0, 146.6, 145.0, 134.2, 133.5, 128.7, 128.6, 128.0, 127.0, 126.5, 125.3, 123.9, 121.7, 119.2, 113.5; IR (KBr) ν : 3219, 3046, 1665, 1596, 1468, 1274, 1130, 878, 783, 709 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NaO}_2\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 319.0517, found 319.0506.

3-[1-(4-溴萘基)]-1-(2-呋喃甲酰基)硫脲(**1k**): 淡黄色固体, 产率 76%. m.p. 196~198 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.41 (s, 1H), 11.57 (s, 1H), 8.20 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.04 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J=3.40$ Hz, 1H), 7.75 (t, $J=7.40$ Hz, 1H), 7.70 (t, $J=7.90$ Hz, 2H), 6.80 (dd, $J=3.40$, 1.50 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :

181.4, 158.3, 149.0, 145.3, 135.3, 132.1, 130.7, 130.1, 128.7, 128.2, 127.4, 126.3, 123.8, 121.2, 119.3, 113.2; IR (KBr) ν : 3248, 3183, 3113, 1683, 1622, 1585, 1505, 1471, 1335, 1264, 834, 796, 748, 734, 688 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{NaO}_2\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 396.9623, found 396.9611.

3-[1-(4-溴萘基)]-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲(**1l**): 黄色固体, 产率 80%. m.p. 201~203 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.79 (s, 1H), 9.25 (s, 1H), 8.30 (d, $J=7.70$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J=8.90$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.83 (t, $J=7.90$ Hz, 3H), 7.61~7.66 (m, 2H), 7.35 (d, $J=8.00$ Hz, 2H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 180.2, 167.2, 145.1, 133.5, 132.5, 130.0, 129.8, 129.4, 128.5, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 124.4, 122.2, 122.2, 21.8; IR (KBr) ν : 3313, 3116, 3037, 1659, 1612, 1594, 1533, 1501, 1334, 1259, 827, 772, 748, 687 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 420.9986, found 420.9965.

3-[1-(4-溴萘基)]-1-(3-甲基苯甲酰基)硫脲(**1m**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 212~214 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.64 (s, 1H), 11.74 (s, 1H), 8.21 (d, $J=8.30$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.85 (d, $J=7.60$ Hz, 1H), 7.70~7.78 (m, 3H), 7.50 (d, $J=7.50$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=7.60$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.9, 169.0, 138.3, 135.3, 134.3, 132.5, 132.1, 130.7, 130.1, 129.8, 128.9, 128.7, 128.2, 127.4, 126.5, 126.2, 123.8, 121.1, 21.3; IR (KBr) ν : 3214, 3127, 3051, 1660, 1595, 1585, 1505, 1324, 1241, 836, 810, 772, 723, 694 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 420.9986, found 420.9975.

3-[1-(4-溴萘基)]-1-(2-氯苯甲酰基)硫脲(**1n**): 浅绿色固体, 产率 79%. m.p. 186~188 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.52 (s, 1H), 9.49 (s, 1H), 8.31 (dd, $J=6.70$, 2.70 Hz, 1H), 8.04 (dd, $J=6.60$, 2.70 Hz, 1H), 7.93 (d, $J=8.00$ Hz, 1H), 7.83~7.86 (m, 2H), 7.63~7.68 (m, 2H), 7.52 (t, $J=4.10$ Hz, 2H), 7.43~7.46 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.5, 166.4, 133.6, 133.3, 132.6, 131.9, 131.3, 131.1, 130.8, 129.7, 129.4, 128.1, 127.9, 127.9, 127.7, 124.4, 122.4, 122.2; IR (KBr) ν : 3245, 3149, 3066, 1682, 1622, 1591, 1434, 1378, 1249, 830, 775, 708 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{BrClN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 440.9440, found 440.9426.

3.2.2 2-芳酰氨基萘并[1,2-*d*]噻唑 **2a**~**2n** 的合成

以 2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2a**)为例.

将 3-(1-萘基)-1-(4-甲基苯甲酰基)硫脲(**1a**) (0.30 g, 0.94 mmol)、IBD (0.3640 g, 1.13 mmol) 和乙腈 (30 mL) 依次加入到 50 mL 三颈圆底烧瓶中后, 在 20 °C 条件下反应 5 min, 反应结束后溶液显浅黄色。将反应液浓缩至干得淡黄色固体, 然后用硅胶过柱提纯[洗脱剂为乙酸乙酯/石油醚(b.p. 60~90 °C), $V:V=1:10$], 得 0.26 g 2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2a**), 白色固体, 产率 87%. m.p. 169~170 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.54 (s, 1H), 8.49 (dd, $J=8.20, 1.20$ Hz, 1H), 7.92 (dd, $J=6.9, 2.3$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J=8.20$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.50~7.55 (m, 2H), 7.12 (d, $J=8.00$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.2, 158.3, 144.6, 143.8, 132.2, 129.5, 129.0, 128.1, 128.1, 127.5, 127.4, 126.5, 125.8, 124.7, 123.0, 118.9, 21.6; IR (KBr) ν : 3489, 3157, 3048, 2980, 1650, 1590, 1543, 1498, 1302, 1078, 805 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 319.0905, found 319.0903.

2-(3-甲基苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2b**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 89~90 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 11.34 (s, 1H), 8.39 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J=8.70$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.71~7.73 (m, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.43~7.49 (m, 2H), 7.17 (dd, $J=4.60, 1.70$ Hz, 2H), 2.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.8, 158.8, 144.3, 138.7, 133.6, 132.1, 131.8, 128.6, 128.1, 128.0, 127.9, 127.2, 126.4, 125.8, 124.8, 124.8, 123.0, 118.8, 20.9; IR (KBr) ν : 3488, 3157, 3051, 1644, 1591, 1541, 1499, 1368, 1300, 1078, 812, 731 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 319.0905, found 319.0909.

2-(2-甲基苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2c**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 182~184 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.77 (s, 1H), 8.37 (dd, $J=6.00, 3.40$ Hz, 1H), 7.86~7.90 (m, 2H), 7.75 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.49~7.52 (m, 2H), 7.35 (d, $J=7.60$ Hz, 1H), 7.08 (t, $J=7.30$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J=7.60$ Hz, 1H), 6.84 (t, $J=7.40$ Hz, 1H), 2.52 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 167.4, 158.1, 144.4, 137.6, 132.8, 132.1, 131.3, 131.1, 128.1, 127.7, 127.3, 126.9, 126.3, 125.8, 125.6, 124.7, 123.0, 118.8, 20.1; IR (KBr) ν : 3446, 3152, 3051, 2926, 1679, 1587, 1541, 1505, 1458, 1249, 807, 781, 744 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 341.0725, found 341.0719.

2-(2-氯苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2d**): 白色固体, 产率 78%. m.p. 194~196 °C (Lit.^[12] m.p. 198~

200 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 11.38 (s, 1H), 8.38 (dd, $J=6.40, 2.70$ Hz, 1H), 7.87~7.90 (m, 2H), 7.75 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J=7.60$ Hz, 1H), 7.49~7.54 (m, 2H), 7.03 (q, $J=8.10$ Hz, 2H), 6.96 (dd, $J=11.60, 4.30$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.5, 158.1, 144.4, 132.3, 132.2, 132.1, 131.1, 130.2, 130.0, 128.0, 127.9, 127.2, 126.8, 126.5, 125.8, 124.8, 123.1, 118.8; IR (KBr) ν : 3443, 3052, 2925, 1670, 1590, 1548, 1436, 1300, 910, 799, 741 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 361.0179, found 361.0163.

2-(3-氯苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2e**): 白色固体, 产率 81%. m.p. 98~100 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 11.43 (s, 1H), 8.34 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.89 (dd, $J=8.20, 3.80$ Hz, 2H), 7.77~7.81 (m, 2H), 7.70~7.72 (m, 1H), 7.42~7.50 (m, 2H), 7.27~7.29 (m, 1H), 7.12 (t, $J=7.90$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.4, 158.5, 144.2, 135.1, 133.7, 132.7, 132.2, 129.9, 128.2, 128.1, 127.8, 127.2, 126.5, 125.9, 125.6, 125.1, 122.8, 118.9; IR (KBr) ν : 3418, 3052, 1655, 1586, 1545, 1504, 1452, 1346, 1269, 806, 183, 735 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 339.0359, found 339.0347.

2-(4-氯苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2f**): 白色固体, 产率 80%. m.p. 202~203 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.80 (s, 1H), 8.45 (dt, $J=6.90, 3.50$ Hz, 1H), 7.92~7.95 (m, 1H), 7.90 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.80 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 7.51~7.54 (m, 2H), 7.25~7.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.3, 158.1, 144.4, 139.4, 132.2, 130.3, 129.1, 128.9, 128.3, 128.1, 127.3, 126.6, 126.0, 125.0, 122.9, 118.9; IR (KBr) ν : 3412, 3053, 2921, 1663, 1592, 1540, 1497, 1451, 1240, 845, 800, 776, 746 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 361.0179, found 361.0168.

2-(3-溴苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2g**): 白色固体, 产率 75%. m.p. 160~161 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 11.38 (s, 1H), 8.34~8.35 (m, 1H), 7.97~7.98 (m, 1H), 7.90~7.92 (m, 2H), 7.78~7.80 (m, 2H), 7.45~7.50 (m, 3H), 7.10 (td, $J=7.80, 3.70$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.3, 158.4, 144.2, 135.7, 133.9, 132.2, 130.7, 130.2, 128.2, 128.1, 127.2, 126.6, 126.1, 125.9, 125.1, 123.0, 122.8, 118.9; IR (KBr) ν : 3424, 3051, 2924, 1670, 1586, 1541, 1505, 1454, 1245, 802, 782, 729 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{NaOS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 404.9673, found 404.9659.

2-(4-溴苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2h**): 白色固体, 产率 74%. m.p. 201~203 °C; ^1H NMR (500 MHz,

CDCl_3) δ : 11.40 (s, 1H), 8.41~8.43 (m, 1H), 7.94 (dd, $J=8.40, 4.20$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J=8.40$ Hz, 2H), 7.50~7.54 (m, 2H), 7.39 (d, $J=8.40$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.6, 158.5, 144.2, 132.2, 132.0, 130.7, 129.0, 128.3, 127.9, 127.9, 127.2, 126.7, 126.0, 125.1, 122.8, 118.8; IR (KBr) ν : 3414, 3052, 2920, 2851, 1661, 1590, 1541, 1505, 1450, 1280, 841, 804, 778, 742 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 404.9673, found 404.9662.

2-(4-氟苯甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2i**): 白色固体, 产率 90%. m.p. 173~174 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 11.13 (s, 1H), 8.48 (d, $J=7.40$ Hz, 1H), 7.93~7.98 (m, 3H), 7.89 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.52~7.57 (m, 2H), 7.03 (t, $J=8.50$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.4 ($^1J_{\text{CF}}=297.50$ Hz), 164.5, 158.4, 144.3, 132.3, 130.2 ($^3J_{\text{CF}}=10.00$ Hz), 128.3, 128.1 ($^4J_{\text{CF}}=2.50$ Hz), 128.0, 127.3, 126.7, 126.0, 125.0, 122.9, 118.9, 116.1 ($^2J_{\text{CF}}=21.25$ Hz); IR (KBr) ν : 3426, 3053, 1667, 1604, 1588, 1537, 1503, 1453, 1237, 840, 808, 777, 752 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.0474, found 345.0470.

2-(2-呋喃甲酰氨基)萘并[1,2-*d*]噻唑(**2j**): 白色固体, 产率 78%. m.p. 170~171 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.12 (s, 1H), 8.62 (d, $J=8.20$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=8.70$ Hz, 1H), 7.60~7.64 (m, 1H), 7.54~7.57 (m, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.38 (d, $J=3.50$ Hz, 1H), 6.57 (dd, $J=3.50, 1.70$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 156.7, 155.3, 145.9, 145.5, 144.8, 132.2, 128.3, 128.2, 127.6, 126.6, 125.9, 124.7, 123.3, 118.9, 117.5, 113.1; IR (KBr) ν : 3444, 3045, 2918, 1683, 1584, 1540, 1503, 1294, 844, 758 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{NaO}_2\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 317.0361, found 317.0355.

2-(2-呋喃甲酰氨基)-5-溴萘并[1,2-*d*]噻唑(**2k**): 白色固体, 产率 76%. m.p. 246~247 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.14 (s, 1H), 8.65 (d, $J=7.50$ Hz, 1H), 8.54~8.56 (m, 1H), 8.24 (dd, $J=7.00, 1.50$ Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.84 (d, $J=3.20$ Hz, 1H), 7.75~7.80 (m, 2H), 6.81 (dd, $J=3.40, 1.60$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 159.3, 156.7, 148.3, 145.8, 145.1, 130.0, 128.4, 128.1, 128.0, 127.9, 127.5, 124.0, 123.9, 117.8, 116.8, 113.0; IR (KBr) ν : 3406, 3390, 3135, 3065, 2921, 1688, 1589, 1568, 1538, 1489, 1294, 858, 770, 759 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{NaO}_2\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$

394.9466, found 394.9454.

2-(4-甲基苯甲酰氨基)-5-溴萘并[1,2-*d*]噻唑(**2l**): 白色固体, 产率 82%. m.p. 243~244 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.09 (s, 1H), 8.67~8.69 (m, 1H), 8.58 (s, 1H), 8.25~8.27 (m, 1H), 8.11 (d, $J=8.10$ Hz, 2H), 7.76~7.81 (m, 2H), 7.40 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.42 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.2, 160.0, 145.1, 143.8, 130.0, 129.7, 129.4, 128.9, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 127.6, 124.1, 124.0, 116.8, 21.7; IR (KBr) ν : 3420, 3175, 3065, 2920, 1673, 1612, 1568, 1538, 1411, 1287, 831, 789, 747 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{OS} [\text{M}+\text{H}]^+$ 397.0010, found 397.0015.

2-(3-甲基苯甲酰氨基)-5-溴萘并[1,2-*d*]噻唑(**2m**): 白色固体, 产率 76%. m.p. 204~206 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.10 (s, 1H), 8.68 (d, $J=7.30$ Hz, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.25 (d, $J=7.90$ Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.00 (d, $J=7.00$ Hz, 1H), 7.75~7.81 (m, 2H), 7.45~7.50 (m, 2H), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.4, 160.0, 145.1, 138.5, 134.0, 132.1, 130.0, 129.4, 129.0, 128.4, 128.2, 128.0, 127.8, 127.5, 126.0, 124.0, 123.9, 116.8, 21.4; IR (KBr) ν : 3412, 3229, 3063, 2955, 2921, 2852, 1718, 1679, 1606, 1536, 1505, 1458, 1355, 884, 822, 767, 728, 701 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 418.9830, found 418.9818.

2-(2-氯苯甲酰氨基)-5-溴萘并[1,2-*d*]噻唑(**2n**): 黄色固体, 产率 74%. m.p. 242~244 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.31 (s, 1H), 8.60~8.63 (m, 2H), 8.26 (dd, $J=6.60, 2.60$ Hz, 1H), 7.76~7.81 (m, 3H), 7.58~7.65 (m, 2H), 7.52 (dd, $J=10.60, 4.20$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.1, 160.0, 145.0, 134.4, 132.7, 130.9, 130.4, 130.1, 130.1, 128.4, 128.2, 128.1, 128.0, 127.8, 127.6, 124.1, 124.0, 117.1; IR (KBr) ν : 3398, 3065, 2923, 1670, 1572, 1537, 1495, 1450, 1296, 790, 755, 744, 732 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{BrClN}_2\text{NaOS} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 438.9284, found 438.9261.

3.2.3 2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**4**)的合成

按照化合物 **2** 的合成方法合成 2-(4-甲基苯甲酰氨基)萘并[2,1-*d*]噻唑(**4**), 黄色固体, 产率 8%. m.p. 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; IR (KBr) ν : 3439, 3051, 2924, 1671, 1655, 1631, 1610, 1590, 1560, 1541, 1295, 1257, 812, 773, 742 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 319.0905, found 319.0889.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1a~1n**, **2a~2n** 和 **4** 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) 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. J. Mol. Struct.* **2010**, *977*, 39.
- [2] (a) Perrone, R.; Berardi, F.; Colabufo, N. A.; Tortorella, V.; Fornaretto, M. G.; Caccia, C.; McArthur, R. A. *Eur. J. Med. Chem.* **1997**, *32*, 739.
(b) Li, Z.-G.; Yang, Q.; Qian, X.-H. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3149.
(c) Hu, H.; Owens, E. A.; Su, H.-R.; Yan, L.-L.; Lecitz, A.; Zhao, X.-Y.; Henary, M.; Zheng, Y. J. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 1228.
- [3] (a) El-Shishtawy, R. M.; Asiri, A. M.; Basaif, S. A.; Sobahi, T. R. *Spectrochim. Acta A* **2010**, *75*, 1605.
(b) Aiken, S.; Allsopp, B.; Booth, K.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Rice, C. R. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9352.
(c) Yang, W.; Liu, C.-L.; Gao, Q.-Y.; Du, J.-Y.; Shen, P.; Liu, Y.; Yang, C.-Y. *Opt. Mater.* **2017**, *66*, 623.
(d) Liu, C.-L.; Yang, W.; Gao, Q.-Y.; Du, J.-Y.; Luo, H.-J.; Liu, Y.; Yang, C.-Y. *J. Lumin.* **2018**, *197*, 193.
- [4] (a) Lau, P. T. S.; Gompf, T. E. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4103.
(b) Ulrich, P.; Cerami, A. *J. Med. Chem.* **1982**, *25*, 654.
(c) El-Taweel, F. M. A. A.; Elnagdi, M. H. *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 981.
(d) Al-Saleh, B.; El-Asasery, M. A.; Abdel-Aziz, R. S.; Elnagdi, M. H. *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 563.
- [5] Zhang, L.-F.; Ni, Z.-H.; Li, D.-Y.; Qin, Z.-H.; Wei, X.-Y. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*, 281.
- [6] Jonaghani, M. Z.; Boeini, H. Z. *Spectrochim. Acta A* **2017**, *178*, 66.
- [7] (a) Yoshimura, A.; Zhdankin, V. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3328.
(b) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299.
- [8] (a) Cho, S. H.; Yoon, J.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5996.
(b) Farid, U.; Wirth, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3462.
(c) Saito, E.; Matsumoto, Y.; Nakamura, A.; Namera, Y.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 692.
(d) Kitamura, T.; Miyake, A.; Muta, K.; Oyamada, J. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11721.
(e) Liu, T.-B.; Peng, Y.-F.; Wang, Y.-J.; Yong, J.-Y.; Wang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 969 (in Chinese).
(刘天宝, 彭艳芬, 王雅洁, 雍家远, 汪新, 有机化学, **2018**, *38*, 969.)
- [9] (a) Alvarado, J.; Fournier, J.; Zakarian, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 11625.
(b) Zhang, H.; Shen, J.; Cheng, G.; Feng, Y.; Cui, X. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 664.
(c) Zhang, X.; Hou, W.; Zhang-Negrerie, D.; Zhao, K.; Du, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5252.
(d) Zheng, Y.; Li, X.; Ren, C.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10353.
(e) Zhang, N.; Cheng, R.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10581.
- [10] (a) Mariappan, A.; Rajaguru, K.; Roja, S. S.; Muthusubramanian, S.; Bhuvanesh, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 302.
(b) Downer-Riley, N. K.; Jackson, Y. A. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7741.
(c) Guo, W.-S.; Gong, H.; Zhang, Y.-A.; Wen, L.-R.; Li, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6394.
(d) Chinchilla, R.; Nájera, C.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2667.
(e) Xie, H.; Cai, J.-H.; Wang, Z.-L.; Huang, H.-W.; Deng, G.-J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2196.
(f) Wipf, P.; Venkatraman, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8004.
(g) Kumar, D.; Kumar, N. M.; Chang, K.-H.; Gupta, R.; Shah, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 5897.
(h) Bose, D. S.; Idrees, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8261.
- [11] Kumar, D.; Kumar, N. M.; Chang, K.-H.; Gupta, R.; Shah, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 5897.
- [12] Liu, T.-B.; Peng, Y.-F. *Chin. J. Chem. Educ.* **2018**, *39*, 36 (in Chinese).
(刘天宝, 彭艳芬, 化学教育, **2018**, *39*, 36.)

(Zhao, C.)