

SO₂F₂/H₂O₂/碱和硫醚的氧化反应周 怡^a 李卓骏^a 胡明辉^b 严兆华^{*,a} 林 森^{*,a}^(a) 南昌大学化学学院 江西南昌 330031)^(b) 浙江华海药业股份有限公司 浙江临海 317024)

摘要 考察了一种新型高效的氧化体系 SO₂F₂/H₂O₂/碱应用于硫醚的氧化反应, 结果以良好到优秀的收率生成了相应的产物砜。对该反应中碱和溶剂进行了优化, 确定了最优的反应条件。对底物普适性进行了研究, 实验结果表明该氧化体系显示了良好的官能团耐受性。该氧化体系的一个突出的优点是, 所使用的试剂都为无机物, 反应后副产物为易溶于水的无机盐和水, 后处理时易于除去, 从而大大简化了产物的分离和纯化。

关键词 硫酰氟; 双氧水; 氧化; 硫醚; 砜

Oxidation of Sulfides with SO₂F₂/H₂O₂/BaseZhou, Yi^a Li, Zhuojun^a Hu, Minghui^b Yan, Zhaozhua^{*,a} Lin, Sen^{*,a}^(a) College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031)^(b) Zhejiang Huahai Pharmaceutical Co., Ltd., Linhai, Zhejiang 317024)

Abstract A novel oxidation system SO₂F₂/H₂O₂/base was investigated for the oxidation of sulfides and the corresponding sulfones were smoothly generated in good to excellent yields. The effects of base and solvent on oxidation were studied. The results showed that this oxidation system is tolerable to a variety of functional groups. A distinct advantage of this method is that by-products resulting from the use of the oxidation system are all water-soluble inorganic compounds, and can be conveniently removed after work-up process, therefore purification of the products is greatly simplified.

Keywords sulfonyl fluoride; hydrogen peroxide; oxidation; sulfides; sulfones

砜是有机化学中一类非常重要的有机化合物。含有砜官能团的有机分子在农药、医药和食品香料等领域已获得了广泛的应用(图 1)^[1-2]。此外, 含有砜基官能团的功能材料, 比如有机光电材料、树脂和塑料等^[3], 一般都表现出优异的性能, 因此可以预见砜化合物在新型材料领域将受到越来越多的重视。

硫醚或亚砜的氧化、亚砜盐的烷基化、芳烃的 Friedel-Crafts 型磺酰化和烯烃或炔烃的加成反应是四种传统的也是最常见的合成砜的方法^[4]。由于砜化合物具有重要的应用价值, 随着研究的不断深入, 合成砜的新方法也在不断涌现。近些年来, 基于过渡金属催化的偶联反应和 C-H 活化应用于砜化合物的合成对砜化学的发展起了巨大的促进作用^[5]。基于二氧化硫气体或其替代物应用于该类化合物的合成更是将砜化学的发展推向了一个高潮^[6]。尽管已有许多优秀的方法被报道, 但

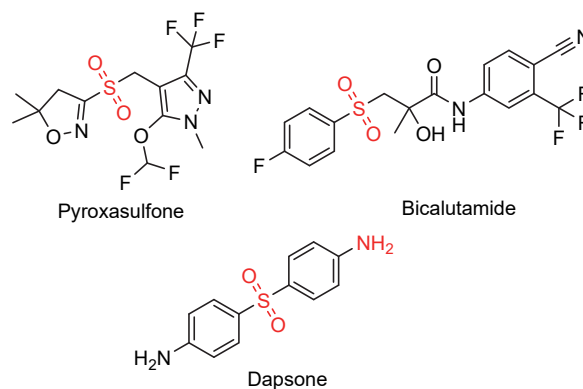


图 1 砜类活性药物

Figure 1 Active drugs with sulfone moiety

经由硫醚氧化合成砜仍是一种最为方便的路线(Scheme 1a)。近年来, 使用分子氧或空气为绿色氧化剂, 经由溶

* Corresponding authors. E-mail: yanzh@ncu.edu.cn; senlin@ncu.edu.cn

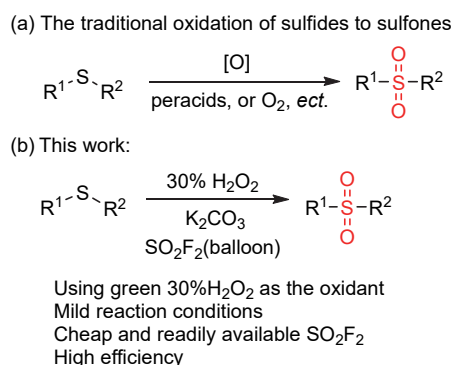
Received November 13, 2021; revised December 31, 2021; published online January 20, 2022.

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。

剂或反应温度来调控硫醚氧化成亚砷或砷的合成方法陆续被报道(Scheme 1a)^[7-8], 这些方法为开发绿色合成砷的工艺指明了方向.

硫酰氟(SO_2F_2)是一种低毒、稳定性好、价格低廉和储量丰富的气体. 作为一种优良的熏蒸剂, 几十年前就已经被人们应用于农作物和粮食的防护中. 硫酰氟作为一种化学试剂在有机合成中的应用从 2014 年开始又得到了国内外有机化学家们的青睐^[9-10]. 我们课题组^[11]最近报道了一种基于硫酰氟的新型氧化体系 $\text{SO}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{碱}$, 能高效地应用于烯烃双键的环氧化和胺化合物的选择性氧化反应中, 推测真正起氧化作用的物种可能是原位生成的过氧氟磺酸 FSO_2OOH , 由于氟原子的强吸电子作用, 使得该物种成为一种活泼且性能优异的强氧化剂. 为继续拓展其应用范围, 本文考察了 $\text{SO}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{碱}$ 和硫醚的氧化反应(Scheme 1, b).



图式 1 硫化物的氧化反应
Scheme 1 Oxidation of sulfides

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

以二苯硫醚(**1a**)作为模型底物, 对反应条件进行了考察. 固定 $n(\text{1a}):n(\text{碱}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:4:6$ (这里使用的是市售质量分数为 30%的双氧水, 下同), 在室温(25 °C)下以甲醇为溶剂(Table 1, Entries 1~9), 首先考察了碱对反应的影响. 表 1 结果可见, 当使用碱性较弱的有机碱 Et_3N 和无机碱 NaHCO_3 时, 反应 30 min 后, **1a** 能够顺利地被氧化生成产物砷 **2a**, 收率为 50%左右. 若使用碱性较强的有机碱 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)和无机碱 NaOH , **2a** 收率分别提高到 70%和 75%. 若以中等碱性的 K_2CO_3 为碱, **2a** 收率最高, 为 93%. 当 K_2CO_3 的加入量为 1~3 equiv., 或增加到 5 equiv.时, 结果都更差. 接下来对反应溶剂的影响进行了研究(Table 1, Entries 10~18). 结果表明, 当分别以 Et_2O 、 CH_2Cl_2 、二甲基亚砷(DMSO)和 PhMe 作溶剂时, 该氧化反应不能发生. 以 CH_3COCH_3 、 $i\text{-PrOH}$ 、 CH_3CN

和 1,4-二氧六环为溶剂时, 产物 **2a** 收率都不理想, 仅为 19%~39%. 当使用 EtOH 为溶剂时, 产物 **2a** 收率为 87% (Table 1, Entry 10), 效果比使用甲醇作溶剂时稍微差一些. 由此可见, 甲醇作溶剂能给出最好的氧化效果, 这可能与碳酸钾水溶液和双氧水在甲醇中的溶解度较大有关. 在对双氧水的加入量进行优化时, 实验结果发现, 当加入量小于 6 equiv.时, 反应时间大大延长, 且反应不彻底. 总之, 最佳反应条件如下: **1a** (0.50 mmol)、30%过氧化氢水溶液(3.0 mmol)、 K_2CO_3 (2.0 mmol)、 MeOH (4 mL)、 SO_2F_2 气体(以气球通入反应液中. SO_2F_2 有低毒, 反应应该在通风柜中进行), 室温反应 30 min. 需要说明的是, 薄层色谱跟踪发现, **1a** 的氧化反应在较短的反应时间内(5~10 min), 产物是亚砷和砷的混合物; 随着反应时间的延长, 亚砷会继续被氧化成砷, 反应时间为 30 min 后, 亚砷即完全转化成砷.

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

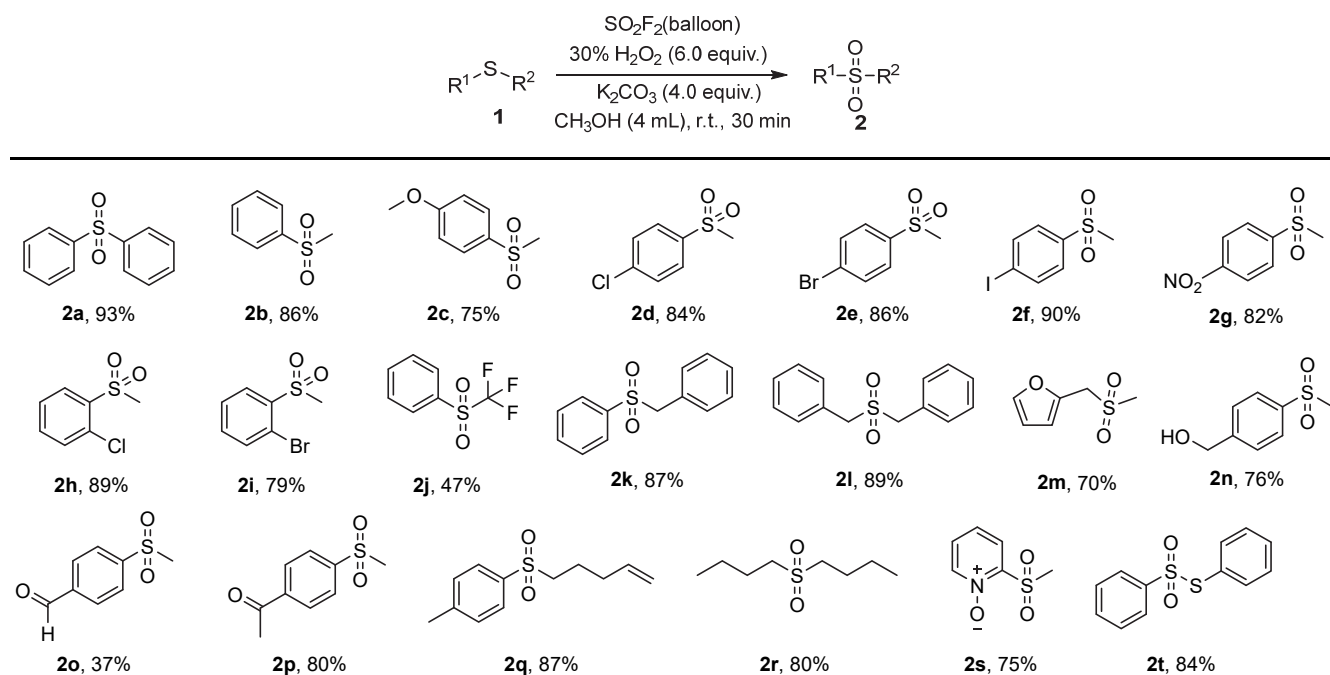
Entry	Base	Equivalent ^b	Solvent	Yield/% ^c
1	Et_3N	4	MeOH	50
2	DBU	4	MeOH	70
3	NaHCO_3	4	MeOH	52
4	NaOH	4	MeOH	75
5	K_2CO_3	1	MeOH	53
6	K_2CO_3	2	MeOH	79
7	K_2CO_3	3	MeOH	90
8	K_2CO_3	4	MeOH	93
9	K_2CO_3	5	MeOH	85
10	K_2CO_3	4	EtOH	87
11	K_2CO_3	4	CH_3COCH_3	27
12	K_2CO_3	4	$i\text{-PrOH}$	35
13	K_2CO_3	4	Et_2O	Trace
14	K_2CO_3	4	1,4-Dioxane	19
15	K_2CO_3	4	CH_2Cl_2	Trace
16	K_2CO_3	4	MeCN	39
17	K_2CO_3	4	DMSO	n.r.
18	K_2CO_3	4	PhMe	n.r.

^a Reagents and conditions: **1a** (0.5 mmol), 3 mmol of 30% H_2O_2 , 2 mmol of base, 4 mL of solvent, under SO_2F_2 atmosphere (using a balloon), for 30 min at room temperature. ^b Base: **1a** (molar ratio). ^c Isolated yields.

1.2 底物适用范围的考察

获得了最佳反应条件后, 接下来考察了该氧化反应体系的底物适用范围(表 2). 实验结果表明, 二苯基硫醚能够顺利地被氧化生成二苯砷(**2a**). 甲基苯基硫醚的氧化产率可以达到 86% (**2b**). 苯基对位或间位含有 OMe 、

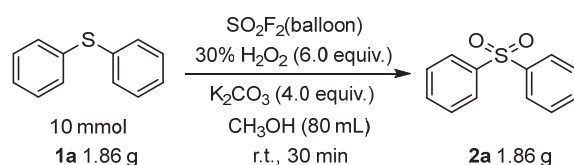
表 2 SO₂F₂/H₂O₂/碱体系和硫醚的氧化反应^{a,b}
Table 2 Oxidation of sulfides using SO₂F₂/H₂O₂/base system



^a General conditions: **3** (0.5 mmol), 3 mmol of 30% H₂O₂, 2 mmol of K₂CO₃, 4 mL of CH₃OH, under SO₂F₂ atmosphere (using a balloon), for 20~40 min at room temperature. ^b Isolated yields.

Cl、Br、I、NO₂ 取代基时, 这些底物同样能顺利地氧化而以 75%~90% 的收率生成相应的砜产物(**2c**~**2i**), 表明该反应具有良好的官能团适用性. 当硫醚分子中硫原子直接与强吸电子基 CF₃ 相连时, 产物砜(**2j**)的收率明显降低, 只有 47%. 实验结果表明, 苄基硫醚也是一类合适的底物, 经氧化后能以 70%~89% 的产率生成相应的砜产物(**2k**~**2m**). 底物分子中含有的羟基和羰基对氧化反应没有任何影响(**2n**, **2p**). 但当底物分子中含有醛基时, 相应产物砜(**2o**)的收率仅为 37%, 原因可能是醛基被双氧水或体系中原位生成的氧化剂氧化生成羧基了, 从而消耗了反应体系中氧化剂的量, 使得硫原子的氧化不充分, 导致相对应的产物砜收率不高. 含有烯烃双键的底物分子被氧化时, 双键未同时被环氧化, 表明在较短的反应时间内, 硫原子更容易被氧化, 而双键更难被环氧化(**2q**). 然而当反应时间延长时, 双键也会慢慢地被环氧化. 因此对含有双键的硫醚底物而言, 可以通过控制反应时间, 选择性地得到含有双键的砜产物. 二烷基硫醚能够顺利地被氧化成砜产物(**2r**). 当 2-甲巯基吡啶作为底物发生氧化反应时, 氮原子和硫原子同时被氧化, 并以 75% 的收率生成了 2-甲硫酰基吡啶-*N*-氧化合物(**2s**). 最后考察了二苯基二硫醚的氧化反应, 结果表明只有其中一个硫原子被氧化成砜(**2t**). 总之, 该氧化体系对多种结构的硫醚均能适用, 具有较为广泛的底物和官能团适用范围.

为了继续探讨 SO₂F₂/H₂O₂/碱氧化体系在有机合成中是否具有潜在的应用价值, 研究了 **1a** 的克级规模氧化反应. 如 Scheme 2 所示, 在室温条件下, **1a** (1.86 g) 氧化后以 85% 的产率顺利地转化为产物 **2a** (1.86 g), 进一步证实了该方法具有实际的应用价值.

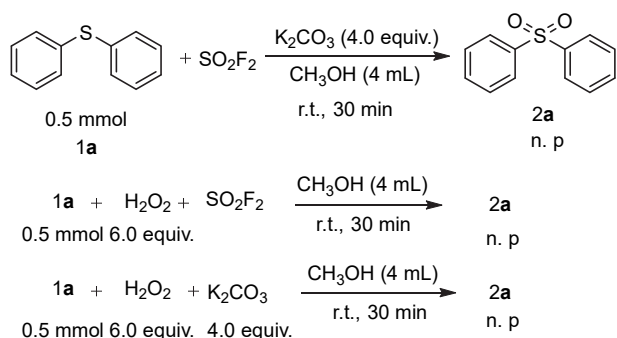


图式 2 二苯硫醚的克级氧化反应
Scheme 2 Gram-scale oxidation of diphenyl sulfide

1.3 反应机理的探讨

为了阐明反应机理进行了一些控制实验(Scheme 3). 选择了二苯硫醚(**1a**)作为代表性底物. 在没有过氧化氢或者碳酸钾或者硫酰氟存在的情况下, 反应都不能发生, 说明这三者对该氧化体系都必不可少. 可以推测, 过氧化氢在碳酸钾存在下与 SO₂F₂ 反应原位生成了一种新的氧化剂, 新的氧化剂使硫醚氧化生成砜.

基于上述控制实验和我们课题组的前期研究结果, 一个合理的氧化机理概述如下: 首先, 过氧化氢被碳酸钾去质子化形成阴离子 HOO⁻ 并进攻 SO₂F₂, 使它转化为 FSO₂OOH. 然后原位生成的 FSO₂OOH 作为一个强氧化剂氧化硫醚. 据文献报道, 有机过氧磺酸很不稳定,



图式 3 机理的探索实验

Scheme 3 Mechanistic exploration experiment

在反应溶液中不能被检测和分离^[12]。同样,原位生成的 FSO_2OOH 可能稳定性也不高,在我们的研究过程中也没有被检测到或分离出来。

2 结论

综上所述,本文考察了一种新型高效的氧化体系 $\text{SO}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{碱}$ 应用于硫醚的氧化反应,结果以良好到优秀的收率生成了砜产物。该氧化体系对多种官能团具有耐受性,具有较广泛的底物适用性。该方法的优点是使用了非常廉价易得的硫酰氟(SO_2F_2)作为反应促进剂,和绿色环保的双氧水(30% H_2O_2)作为氧化剂。反应后,副产物仅为易除去的水和无机盐(SO_4^{2-} 和 F^-),符合绿色化学发展理念。为合成砜提供了一种切实可行的可供选择的氧化方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有得到的产物均采用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和 ^{19}F NMR进行表征,并以四甲基硅烷(TMS)为内标(δ 0),参考 $\text{DMSO}-d_6$ (^1H NMR为 δ 2.50, ^{13}C NMR为 δ 39.5)或 CDCl_3 (^1H NMR为 δ 7.26, ^{13}C NMR为 δ 77.1), ^1H NMR和 ^{13}C NMR分别在Bruker Advance III HD 400、101、376 MHz谱仪上获得。在200~300目硅胶上进行柱层析分离,以石油醚/乙酸乙酯为洗脱液。所有试剂均由国药集团提供,使用时无需进一步净化。

3.2 实验方法

$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{碱}$ 和硫醚的氧化反应实验步骤通式:在25 mL干燥双颈烧瓶中,依次加入硫醚**1** (0.5 mmol), 4 mL MeOH, K_2CO_3 (2 mmol, 276.42 mg)和30% H_2O_2 水溶液(3 mmol, 0.3 mL)。同时,用气球结合软管连接于双通阀将 SO_2F_2 气体通入反应体系中,于室温反应30 min。反应结束后,加入水稀释,然后用 CH_2Cl_2 萃取2~3遍,合并有机相并用无水 Na_2SO_4 干燥,减压浓缩得到粗产

品。粗产品经硅胶柱层析分离纯化,洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯混合溶液,得到产物砜**2**。

二苯砜(**2a**): 101 mg 白色固体,产率 93%。m.p. 120~122 °C(文献值^[13a] 128 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99~7.90 (m, 4H), 7.58~7.44 (m, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 141.57, 133.24, 129.31, 127.63。

苯甲砜(**2b**): 94 mg 白色固体,产率 86%。m.p. 79.5~83.4 °C(文献值^[13a] 85~86 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98~7.92 (m, 2H), 7.69~7.63 (m, 1H), 7.61~7.54 (m, 2H), 3.06 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 140.53, 133.72, 129.37, 127.26, 44.43。

4-甲氧基苯甲砜(**2c**): 82 mg 白色固体,产率 75%。m.p. 102~111.2 °C(文献值^[13a] 118~119 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.97 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 163.62, 132.11, 129.46, 114.47, 55.71, 44.78。

4-氯苯基甲砜(**2d**): 92 mg 白色固体,产率 84%。m.p. 85~89 °C(文献值^[13a] 95~97 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.83 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.01 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 140.32, 138.93, 129.66, 128.89, 44.47。

4-溴苯基甲砜(**2e**): 94 mg 白色固体,产率 86%。m.p. 96~100 °C(文献值^[13a] 103~106 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.82 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 139.56, 132.69, 128.97, 128.94, 44.48。

1-碘-4-甲砜基苯(**2f**): 98 mg 白色固体,产率 90%。m.p. 113.1~115.0 °C(文献值^[13d] 110~113 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.02 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 140.10, 138.64, 128.76, 101.63, 44.46。

4-硝基苯基甲砜(**2g**): 89 mg 白色固体,产率 82%。m.p. 134~136 °C(文献值^[13c] 140 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.40 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.11 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 150.80, 145.87, 128.97, 124.63, 44.26。

2-氯苯基甲砜(**2h**): 97 mg 白色固体,产率 89%。m.p. 87.8~90.9 °C(文献值^[8] 80~82 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.52 (t, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.46~7.40 (m, 1H), 3.22 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 137.82, 134.88, 132.42, 131.89, 130.72, 127.55, 42.71。

2-甲砜基溴苯(**2i**): 86 mg 白色固体,产率 79%。m.p.

102.0~105.8 °C(文献值^[8] 105~106 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.12 (d, *J*=6.9 Hz, 1H), 7.71 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.51~7.40 (m, 2H), 3.23 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 139.51, 135.42, 134.85, 131.06, 128.15, 120.56, 42.37.

三氟甲基苯砜(**2j**)^[13g]: 51 mg 淡黄色液体, 产率 47%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.05~8.03 (m, 2H), 7.87~7.83 (m, 1H), 7.70~7.66 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 136.57, 130.74, 129.87, 119.74 (q, *J*_{C-F}=327.2 Hz).

苄基苯基砜(**2k**): 95 mg 白色固体, 产率 87%. m.p. 144.4~146.5 °C(文献值^[8] 148~149 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.64~7.54 (m, 3H), 7.42 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.25 (dt, *J*=14.6, 7.2 Hz, 3H), 7.06 (d, *J*=7.1 Hz, 2H), 4.29 (s, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 137.74, 133.75, 130.81, 128.89, 128.75, 128.59, 128.56, 128.06, 62.82.

二苄基砜(**2l**): 97 mg 白色固体, 产率 89%. m.p. 146~148 °C(文献值^[13e] 147~148 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.41~7.37 (m, 10H), 4.13 (s, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 130.91, 129.03, 128.99, 127.51, 57.98.

2-甲砜基甲基咪唑(**2m**): 56 mg 白色固体, 产率 70%. m.p. 58~60 °C(文献值^[13j] 57~58 °C); ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ: 7.48 (dd, *J*=1.9, 0.8 Hz, 1H), 6.54 (dd, *J*=3.4, 0.8 Hz, 1H), 6.44 (dd, *J*=3.3, 1.9 Hz, 1H), 4.34 (s, 2H), 2.87 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ: 143.97, 142.61, 112.27, 111.49, 54.27, 39.89.

4-甲砜基苯甲醇(**2n**)^[13k]: 76 mg 白色固体, 产率 76%. m.p. 77~79 °C(文献值^[13k] 80~82 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.74 (dd, *J*=7.4, 4.4 Hz, 2H), 7.44 (dd, *J*=8.9, 3.8 Hz, 2H), 4.68 (d, *J*=5.2 Hz, 2H), 3.25 (s, 1H), 2.97 (d, *J*=3.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 147.75, 138.81, 127.27, 127.15, 63.72, 44.44.

对甲砜基苯甲醛(**2o**): 41 mg 白色固体, 产率 37%. m.p. 163~165 °C(文献值^[13h] 158~161 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.10 (s, 1H), 8.12 (s, 4H), 3.28 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 193.11, 145.68, 139.69, 130.66, 128.20, 43.54.

4-甲砜基苯乙酮(**2p**): 87 mg 白色固体, 产率 80%. m.p. 124~128 °C(文献值^[8] 120~122 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.17~8.00 (m, 4H), 3.26 (s, 3H), 2.62 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 197.87, 144.64, 140.76, 129.47, 127.80, 43.61, 27.53.

5-(对甲苯磺酰基)-1-戊烯(**2q**)^[13f]: 97 mg 无色液体, 产率 87%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.73 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.31 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 5.68~5.58 (m, 1H), 4.96~4.92 (m, 2H), 3.02 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.10~2.04 (m, 2H), 1.79~1.71 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 144.63, 136.30, 136.05, 129.87, 128.00, 116.38, 55.54, 31.99, 21.82, 21.61.

正丁砜(**2r**): 87 mg 白色固体, 产率 80%. m.p. 40~43 °C(文献值^[13i] 42~43 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.99~2.92 (m, 4H), 1.87~1.76 (m, 4H), 1.49 (q, *J*=7.5 Hz, 4H), 0.97 (td, *J*=7.4, 1.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 52.41, 23.88, 21.73, 13.52.

2-(甲磺酰基)吡啶-*N*-氧(**2s**)^[13l]: 59 mg 无色液体, 产率 75%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.69~8.66 (m, 1H), 8.02 (dd, *J*=7.8, 1.1 Hz, 1H), 7.93 (tdd, *J*=7.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J*=7.7, 4.8 Hz, 1H), 3.17 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 157.91, 150.06, 138.33, 127.51, 121.05, 40.05.

S-苄基硫代苯基砜(**2t**): 92 mg 白色固体, 产率 84%. m.p. 36~48 °C(文献值^[13b] 38~40 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.60~7.50 (m, 3H), 7.49~7.37 (m, 3H), 7.37~7.29 (m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 142.83, 136.58, 133.66, 131.44, 129.44, 128.80, 127.75, 127.53.

辅助材料(Supporting Information) 产物 **2a**~**2t** 的核磁共振氢谱、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) Liu, N.; Liang, S.; Manolikakes, G. *Synthesis* **2016**, 48, 1939.
(b) Pritzis, A. B.; Breit, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 3121.
(c) Voutyritsa, E.; Triandafillidi, I.; Kokotos, G. C. *Synthesis* **2017**, 49, 917.
(d) Edwin, M. K.; Charles, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 3341.
- [2] (a) Tanetani, Y.; Kaku, K.; Kawai, K.; Fujioka, T.; Shimizu, T. *Test. Biochem. Physiol.* **2009**, 95, 47.
(b) Zhu, C. L.; Cai, Y. Y.; Jiang, H. F. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 5574.
(c) Mikolasch, A.; Hahn, V. *Microorganisms* **2021**, 9, 2199.
(d) Huang, Y.; Li, J.; Chen, H.; He, Z.; Zeng, Q. *Chem. Rec.* **2021**, 21, 1216.
- [3] (a) Laskoski, M.; Clarke, S. J.; Neal, A.; Herve, W. J.; Keller, M. T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 1639.
(b) Li, H. L.; Lian, C.; Yin, D. P.; Jia, Z. Y.; Yang, G. Y. *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 376.
(c) Li, P.; Wang, L. J.; Wang, X. J. *Heterocycl. Chem.* **2021**, 58, 28.
(d) Trost, B. M.; Kalnals, C. A. *Chem.-Eur. J.* **2019**, 25, 11193.
- [4] (a) Qiu, Y. H.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 19239.
(b) Xu, Y.; Peng, Y.; Sun, J.; Chen, J.; Ding, J.; Wu, H. J. *Chem. Res.* **2010**, 34, 358.
(c) Placido, N.; Alessandra, L. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5100.
- [5] Yamaguchi, J.; Yamaguchi, A.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.*

- 2012, 51, 8960.
- [6] (a) Zhang, F.; Zheng, D.; Wu, J. *Org. Lett.* **2018**, 20, 1167.
(b) Li, Y.; Fan, Y. *Synth. Commun.* **2019**, 49, 3227.
- [7] Cheng, Z.; Sun, P. C.; Tang, A. L.; Jin, W. W.; Liu, C. J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8925.
- [8] Liu, K. J.; Deng, J. H.; He, W. M. *Green Chem.* **2020**, 22, 433.
- [9] (a) Dong, J. J.; Krasnova, L.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 9430.
(b) Lekkala, R.; Lekkala, R.; Moku, B.; Rakesh, K. P. Qin, H. L. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 3490.
(c) Fang, W.; Zha, G.; Qin, H. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8657.
(d) Jiang, Y.; Alharbi, S. N.; Sun, B.; Qin, H. *RSC Adv.* **2019**, 9, 29784.
(e) Foth, P. J.; Gu, F.; Bolduc, T. G.; Kanania, S. S.; Sammis, G. M. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 10331.
- [10] (a) Chen, Q.; Xu, Z.; Lin, L.; Jiang, X.; Wang, R. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 6890.
(b) Epifanov, M.; Foth, P. J.; Gu, F.; Barrillon, C.; Kanani, S. S.; Higman, C. S.; Hein, J. E.; Sammis, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 16464.
(c) Zhang, G. F.; Zhao, Y. Y.; Ding, C. R. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 7684.
(d) Gurjar, J.; Fokin, V. V. *Chem.-Eur. J.* **2020**, 26, 10402.
(e) Doktor, K.; Michaudel, Q. *Org. Lett.* **2021**, 23, 5271.
- [11] (a) Ai, C.; Zhu, F.; Wang, Y.; Yan, Z.; Lin, S. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 11928.
(b) Liao, X.; Zhou, Y.; Ai, C.; Ye, C.; Chen, G.; Yan, Z.; Lin, S. *Tetrahedron Lett.* **2021**, 62, 153457.
- [12] (a) Kim, Y. H.; Chung, B. C. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1562.
(b) Oae, S.; Takata, T. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3689.
- [13] (a) Ahmed, K.; Saikia, G.; Paul, S.; Baruah, S. D.; Islam, N. S. *Tetrahedron* **2019**, 75, 130605.
(b) Liang, G.; Liu, M.; Chen, J.; Ding, J.; Gao, W.; Wu, H. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1611.
(c) Gayakwad, E. M.; Patila, V. V.; Shankarling, G. S. *New J. Chem.* **2016**, 40, 223.
(d) Zhao, R.; Lu, W. *Organometallics* **2018**, 37, 2188.
(e) Bahrami, K.; Khodamorady, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32, e4553.
(f) Meng, Y. Y.; Wang, M.; Jiang, X. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 1346.
(g) Horvat, M.; Kodrič, G.; Jereb, M.; Iskra, J. *RSC Adv.* **2020**, 10, 34534.
(h) Zhang, M. Q.; Zhai, Y. Y.; Ru, S.; Zang, D. J.; Han, S.; Yu, H.; Wei, Y. G. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 10164.
(i) Afrasiabi, R.; Jalilian, F.; Yadollahi, B.; Farsani, M. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 50, 113.
(j) Gholamyan, S.; Khoshnavazi, R.; Rostami, A. *Catal. Lett.* **2017**, 147, 71.
(k) Chen, Z. X.; Liu, C. B.; Liu, J.; Li, J.; Koh, M. J.; Loh, K. P. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1906437.
(l) Liu, K. J.; Deng, J. H.; Yang, J.; Gong, S. F.; Lin, Y. W.; He, J. Y.; Cao, Z.; He, W. M. *Green Chem.* **2020**, 22, 433.

(Cheng, F.)