



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111302986 A

(43)申请公布日 2020.06.19

(21)申请号 202010404938.5

(22)申请日 2020.05.14

(71)申请人 佛山科学技术学院

地址 528000 广东省佛山市禅城区江湾18路

(72)发明人 石君君 谢吴成 陈忻 唐俊勋

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙) 44268

代理人 刘文求

(51)Int.Cl.

C07C 315/04(2006.01)

C07C 317/22(2006.01)

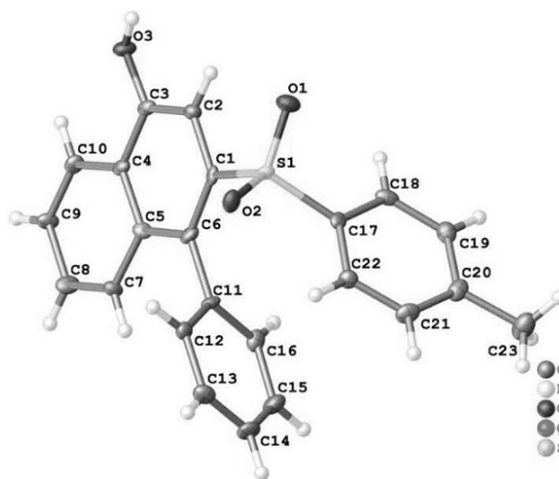
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

一种萘酚基砜类化合物的制备方法

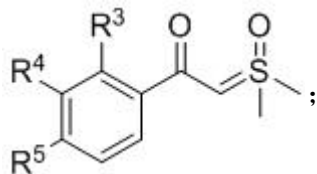
(57)摘要

本发明公开了一种萘酚基砜类化合物的制备方法,包括磺酰基芳基乙炔化合物与硫叶立德化合物通过铑催化剂进行催化环化反应形成相应的萘酚基砜类化合物;本发明可一步快速合成结构复杂的大位阻萘基砜类化合物,获得现有合成方法中难以合成的萘酚基砜类化合物,所述方法原料易于获取、安全,合成步骤简单,反应条件温和,反应可控性强,可获得多种类的萘酚基砜类化合物。

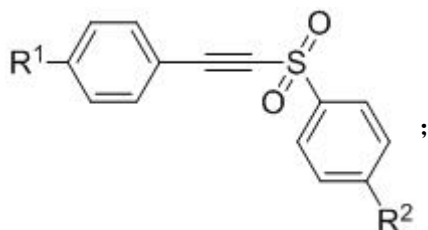


1. 一种萘酚基砜类化合物的制备方法, 其特征在于, 包括: 将硫叶立德化合物、磺酰基芳基乙炔化合物、铈催化剂、路易斯酸和有机溶剂混合均匀, 在氮气的氛围下加热反应, 反应温度为60~100℃, 反应时间为13~24h; 得萘酚基砜类化合物; 所述催化剂为二(六氟锑酸)三乙腈(五甲基环戊二烯基)合铈(III);

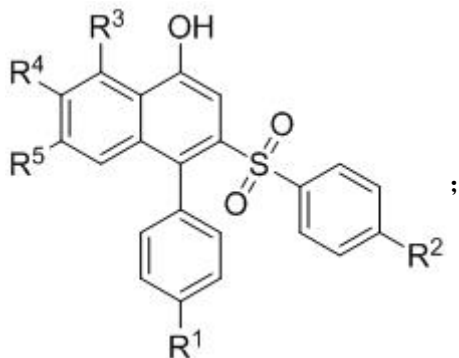
所述硫叶立德化合物的结构通式为:



所述磺酰基芳基乙炔化合物的结构通式为:



所述萘酚基砜类化合物的结构通式为:



其中, R^1 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种, R^2 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种, R^3 为氢、烷基、卤素中的一种, R^4 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种, R^5 为氢、卤素、烷基、甲氧基、芳基中的一种;

所述路易斯酸为醋酸、三氟甲磺酸锌、醋酸锌、特戊酸中的一种。

2. 根据权利要求1所述的萘酚基砜类化合物的制备方法, 其特征在于, 所述有机溶剂为甲苯、二氧六环、1,2-二氯乙烷、乙腈中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的萘酚基砜类化合物的制备方法, 其特征在于, 每摩尔所述磺酰基芳基乙炔化合物添加2L有机溶剂。

4. 根据权利要求1所述的萘酚基砜类化合物的制备方法, 其特征在于, 所述磺酰基芳基乙炔化合物、硫叶立德化合物和路易斯酸的摩尔比为1.0:1.5:0.2。

5. 根据权利要求1所述的萘酚基砜类化合物的制备方法, 其特征在于, 所述磺酰基芳基乙炔化合物与铈催化剂的摩尔比为10:1。

6. 根据权利要求1所述的萘酚基砜类化合物的制备方法, 其特征在于, 所述反应在预热的油浴中进行。

7. 根据权利要求1所述的萘酚基砒类化合物的制备方法, 其特征在于, 加热反应后的产物除去溶剂后用乙酸乙酯和石油醚的混合溶液在硅胶柱中洗脱。

一种萘酚基砒类化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及砒类化合物的合成技术领域,特别涉及一种萘酚基砒类化合物的制备方法。

背景技术

[0002] 目前,有机硫化学在诸多领域展示了越来越广泛的应用前景。有机硫化物是指分子中含有硫元素的一类有机化合物,在高分子领域,可以作为提供硫源的硫化剂来提高各种橡胶的抗拉强度和韧性;在医药领域,是降血压类药物、预防脂肪肝类药物的重要有机中间体;在工业领域,可作为润滑油的抗压抗磨添加剂。一些含硫化合物还可以应用在饲料添加剂、香精和农药等方面。而含有磺酰基的砒类化合物是最基本的一类含硫有机化合物。

[0003] 以前文献报道的芳基环烷基砒类化合物的制备方法主要通过硫醚的氧化来构建砒;另外,通过苯亚磺酸钠与醇的脱水也可以得到目标产物。但是,这些方法都需要使用特殊的反应底物,限制其进一步的合成应用。传统合成砒类化合物的方法如硫醚的氧化、强酸催化芳环的直接磺酰化、磺酸酯与有机锂或格式试剂反应等,一般需要使用对空气和水敏感的试剂,往往会造成操作上的不便,同时,官能团的兼容性受限。

[0004] 可见,现有技术还有待改进和提高。

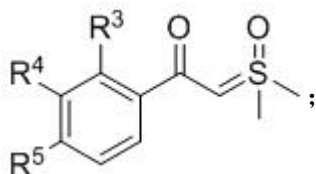
发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足之处,本发明的目的在于提供一种萘酚基砒类化合物的制备方法,旨在解决现有技术中砒类化合物的制备需要特殊的反应底物、反应操作可控性不理想的问题。

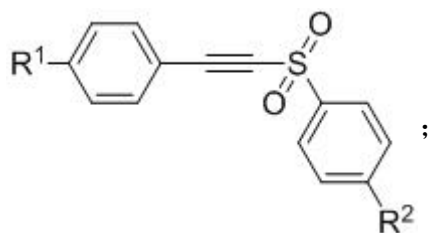
[0006] 为了达到上述目的,本发明采取了以下技术方案:

一种萘酚基砒类化合物的制备方法,包括:将硫叶立德化合物、磺酰基芳基乙炔化合物、铈催化剂、路易斯酸和有机溶剂混合均匀,在氮气的氛围下加热反应,反应温度为60~100℃,反应时间为13~24h;得萘酚基砒类化合物;所述催化剂为二(六氟铈酸)三乙腈(五甲基环戊二烯基)合铈(III);

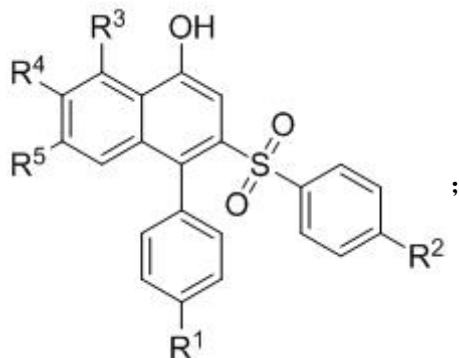
所述硫叶立德化合物的结构通式为:



所述磺酰基芳基乙炔化合物的结构通式为:



所述萘酚基砒类化合物的结构通式为：



其中， R^1 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种， R^2 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种， R^3 为氢、烷基、卤素中的一种， R^4 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种， R^5 为氢、卤素、烷基、甲氧基、芳基中的一种；

所述路易斯酸为醋酸、三氟甲磺酸锌、醋酸锌、特戊酸中的一种。

[0007] 所述萘酚基砒类化合物的制备方法中，所述有机溶剂为甲苯、二氧六环、1,2-二氯乙烷、乙腈中的一种或几种。

[0008] 所述萘酚基砒类化合物的制备方法中，每摩尔所述磺酰基芳基乙炔化合物添加2L有机溶剂。

[0009] 所述萘酚基砒类化合物的制备方法中，所述磺酰基芳基乙炔化合物、硫叶立德化合物和路易斯酸的摩尔比为1.0:1.5:0.2。

[0010] 所述萘酚基砒类化合物的制备方法中，所述磺酰基芳基乙炔化合物与铯催化剂的摩尔比为10:1。

[0011] 所述萘酚基砒类化合物的制备方法中，所述反应在预热好的油浴中进行。

[0012] 所述萘酚基砒类化合物的制备方法中，加热反应后的产物除去溶剂后用乙酸乙酯和石油醚的混合溶液在硅胶柱中洗脱。

[0013] 有益效果：

本发明提供了一种萘酚基砒类化合物的制备方法，能够通过一步反应快速合成结构复杂的大位阻萘基砒类化合物，获得现有合成方法中难以合成的萘酚基砒类化合物；所述方法原料易于获取、安全，合成步骤简单，反应条件温和，反应可控性强，可获得多种类的萘酚基砒类化合物。

附图说明

[0014] 图1为本发明提供的实施例1的产物4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚的X射线单晶衍生物结构图。

[0015] 图2为本发明提供的实施例1的产物4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚的核磁共振

振氢谱谱图。

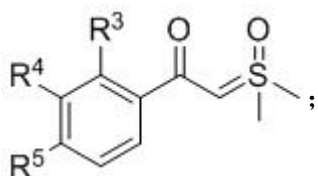
[0016] 图3为本发明提供的实施例1的产物4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚的核磁共振碳谱谱图。

具体实施方式

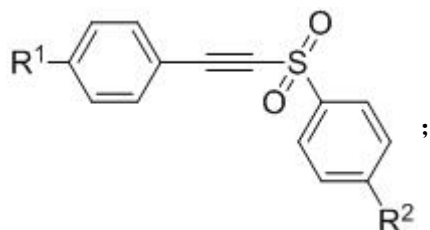
[0017] 本发明提供一种萘酚基砜类化合物的制备方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下参照附图并举实施例对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0018] 本发明提供一种萘酚基砜类化合物的制备方法,包括:将硫叶立德化合物、磺酰基芳基乙炔化合物、铈催化剂、路易斯酸和有机溶剂置于Schlenk管(希莱克管)中混合均匀,将反应管置于预热好的60~100℃的油浴中,在氮气的氛围下反应时间为13~24h,移除热源,随后加入二氯甲烷,转移至圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪除去溶剂,乙酸乙酯/石油醚(1:4~1:1)过硅胶柱,除去洗脱液后得萘酚基砜类化合物;

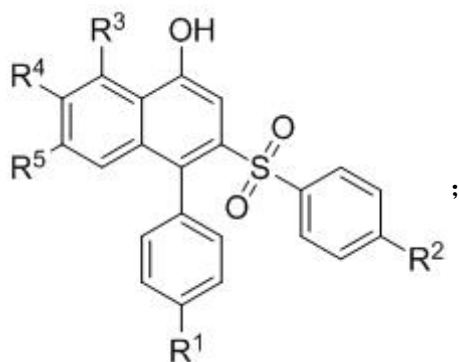
所述硫叶立德化合物的结构通式为:



所述磺酰基芳基乙炔化合物的结构通式为:



所述萘酚基砜类化合物的结构通式为:



其中, R^1 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种, R^2 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种, R^3 为氢、烷基、卤素中的一种, R^4 为氢、卤素、烷基、甲氧基中的一种, R^5 为氢、卤素、烷基、甲氧基、芳基中的一种。

[0019] 所述方法在Schlenk管中进行,能够保持反应在无水无氧的环境中进行,避免水和氧气对路易斯酸的影响,降低反应的活性。所述反应温度能够保证反应温和地进行,温度过高则反应的可控性差;温度过低,则反应效率过低,产物的得率过低。

[0020] 所述反应在油浴中进行,使反应容器缓慢升温,避免升温过快产生炸裂,或因热传递不良而使反应物受热不均匀,从而影响反应的均匀性。

[0021] 具体的,所述路易斯酸为醋酸、三氟甲磺酸锌、醋酸锌、特戊酸中的一种。上述的路易斯酸能够对所述反应具有很好的催化作用,而且能够提高其收率。特别是三氟甲磺酸锌,具有极高的催化活性,且可以回收、再生应用。

[0022] 所述有机溶剂为甲苯、二氧六环、1,2-二氯乙烷、乙腈中的一种或几种。上述溶剂的来源容易,溶解能力强,与其它原料的相容性强。

[0023] 每摩尔所述磺酰基芳基乙炔化合物添加2L有机溶剂。

[0024] 所述催化剂为二(六氟锑酸)三乙腈(五甲基环戊二烯基)合铑(III)。在有机合成反应中,C-H键和C-C键是非常难断裂的键,铑催化剂在C-H键和C-C键插入反应中有很好的催化活性,甚至可以不用导向基团就可以直接活化。

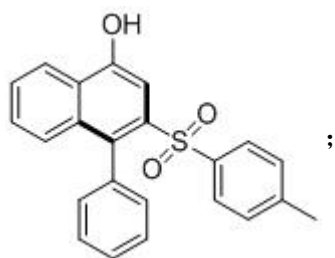
[0025] 所述磺酰基芳基乙炔化合物、硫叶立德化合物和路易斯酸的摩尔比为1.0:1.5:0.2。反应底物的比率与反应产物的产率息息相关,合适的反应物比率有利于减少原料的浪费,提高反应产物的产率。上述反应物的比率是得到反应产物的产率最高。

[0026] 磺酰基芳基乙炔化合物与铑催化剂的摩尔比为10:1。催化剂的用量过多,会造成催化剂用量的浪费;催化剂的用量过少,则催化效果不理想。添加上述比例的催化剂,刚好能够达到理性的催化效果。

[0027] 以下通过一些实施例对本方案进一步进行说明。

[0028] 实施例 1 制备4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为:

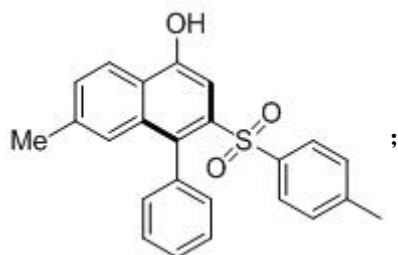


在预先烘干的装有磁子的25mL Schlenk管中,加入4-甲苯磺酰基苯基乙炔0.2mmol,苯甲酰亚砷叶立德0.3mmol,8.3mg (0.02mmol, 10%) [RhCp* (CH₃CN)₃] (SbF₆)₂, 7.4mg (0.04 mmol, 20%) 醋酸锌,随后加入4.0mL干燥的1,2-二氯乙烷,将该反应管置于预热好的80℃油浴中,在氮气气氛中反应22h,将反应移出热源,随后加入二氯甲烷,转至圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪除去溶剂,乙酸乙酯/石油醚(1:4~1:1)过硅胶柱得58.5 mg目标产物,产率为78%。

[0029] 该化合物的表征如下:M.p.:251.3-253.8℃;IR (cm⁻¹):ν3350,1587, 1340, 1280,1138,1080,684,578;¹H NMR (400 MHz,DMSO):δ11.05 (s, 1H), 8.27 (d, J=8.3Hz, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.61 (d, J=1.0Hz, 1H), 7.47-7.37 (m, 2H), 7.28 (t, J=7.6Hz, 2H), 7.19-7.07 (m, 5H), 2.33 (s, 3H);¹³C NMR (101 MHz,DMSO):δ153.80,143.89,138.90,137.44, 135.36,134.62,131.70,131.10,129.74,128.19,127.97,127.95,127.77,127.48,127.28, 126.79,122.56,105.39,21.48.HRMS (ESI):Calcd for C₂₃H₁₈NaO₃S[M+Na]⁺397.08600, Found: 397.08635。

[0030] 实施例 2 制备6-甲基-4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为：



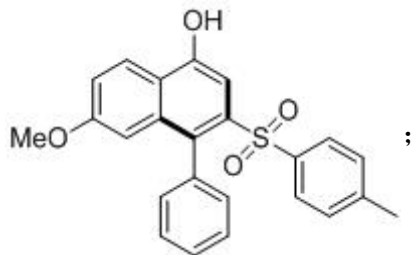
在预先烘干的装有磁子的25mL Schlenk管中,加入4-甲苯磺酰基苯基乙炔(0.2 mmol),4-甲基苯甲酰硫叶立德化合物(0.3 mmol),8.3mg(0.02mmol,10%) $[\text{RhCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$,7.4 mg(0.04 mmol,20%)醋酸锌,随后加入4.0mL干燥的甲苯,将该反应管置于预热好的80℃油浴中,在氮气气氛中反应24h,将反应移出热源,随后加入二氯甲烷,转至圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪除去溶剂,乙酸乙酯/石油醚(1:4~1:1)过硅胶柱得50.1 mg目标产物,产率为65%。

[0031] 该化合物的表征如下:M.p.:245.5-249.2 °C;IR(cm^{-1}): ν 3352,1589,

1332,1139,1080,698,663,80; ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 10.96 (s,1H),8.17 (d,J=8.5 Hz,1H),7.70 (s,1H),7.47-7.37 (m,2H),7.28 (t,J = 7.6 Hz, 2H),7.15 (q,J = 8.4 Hz,4H),6.87-6.78 (m,3H),2.33 (s,3H),2.24 (s,3H); ^{13}C NMR (101MHz,DMSO): δ 153.73,143.83,138.98,137.58,137.53,135.45,134.89,131.73,130.49,130.04,129.72,127.94,127.77,127.44,126.06,125.07,122.56,104.79,21.97,21.48.HRMS (ESI):Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 411.10208,Found 411.10226。

[0032] 实施例 3 制备6-甲氧基-4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为：



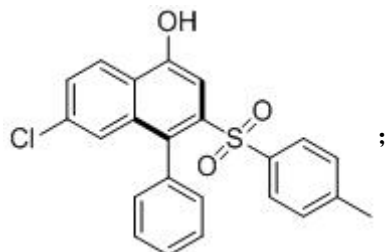
在预先烘干的装有磁子的25mL Schlenk管中,加入4-甲苯磺酰基苯基乙炔(0.2 mmol),4-甲氧基苯甲酰硫叶立德化合物(0.3 mmol),8.3mg(0.02mmol,10%) $[\text{RhCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$,14.5mg (0.04 mmol)三氟甲磺酸锌,随后加入4.0mL干燥的二氧六环,将该反应管置于预热好的60℃油浴中,在氮气气氛中反应20h,将反应移出热源,随后加入二氯甲烷,转至圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪除去溶剂,乙酸乙酯/石油醚(1:4~1:1)过硅胶柱得42.0 mg目标产物,产率为52%。

[0033] 该化合物的表征如下:M.p.:245.1-247.9 °C ;IR (cm^{-1}): ν 3373, 1622,1587,1139,704,667,578; ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 10.96 (s,1H),8.20 (d,J = 9.2 Hz,1H),7.63 (s,1H),7.43-7.26 (m,5H),7.16 (q,J = 8.4 Hz,4H),6.87-6.78 (m,2H),6.38 (d,J = 2.4 Hz,1H),3.52 (s,3H),2.33 (s,3H); ^{13}C NMR (101 MHz,DMSO): δ 158.76,153.84,

143.84, 138.94, 138.12, 136.34, 135.57, 131.67, 129.74, 129.71, 127.97, 127.85, 127.46, 124.48, 122.01, 119.39, 106.61, 103.82, 55.27, 21.47. HRMS (ESI): Calcd for $C_{24}H_{20}O_4NaS$ $[M+Na]^+$ 427.09689, Found 427.09712.

[0034] 实施例 4 制备6-氯-4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为:

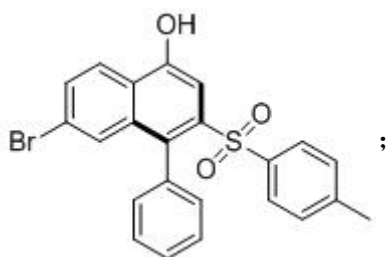


在预先烘干的装有磁子的25mL Schlenk管中,加入4-甲苯磺酰基苯基乙炔(0.2 mmol),4-氯苯甲酰硫叶立德化合物(0.3 mmol),8.3mg(0.02mmol,10%) $[RhCp^*(CH_3CN)_3](SbF_6)_2$,4.1 mg (0.04 mmol)特戊酸,随后加入4.0mL干燥的乙腈,将该反应管置于预热好的70℃油浴中,在氮气气氛中反应18h,将反应移出热源,随后加入二氯甲烷,转至圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪除去溶剂,乙酸乙酯/石油醚(1:4~1:1)过硅胶柱得40.1 mg目标产物,产率为49%。

[0035] 该化合物的表征如下:M.p.: 257.8-261.2℃; IR (cm⁻¹): ν 3344, 1587, 1334, 1141, 1087, 893, 700, 576; ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ 11.36 (s, 1H), 8.27 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.60 (dd, J = 9.0, 1.5 Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.29 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.15 (q, J = 8.3 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 6.82 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): δ 154.05, 144.16, 138.99, 138.44, 135.56, 134.63, 133.25, 131.71, 131.65, 130.05, 129.83, 128.35, 128.01, 127.55, 125.69, 125.16, 106.03, 21.52. HRMS (ESI): Calcd for $C_{23}H_{18}ClO_3S$ $[M+H]^+$ 409.0660, Found 409.0654.

[0036] 实施例 5 制备6-溴-4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为:



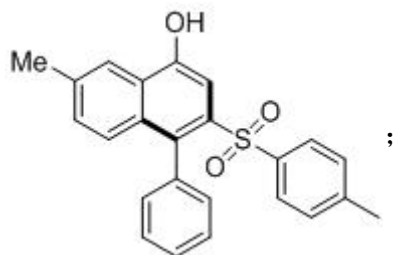
在预先烘干的装有磁子的25mL Schlenk管中,加入4-甲苯磺酰基苯基乙炔(0.2 mmol),4-溴苯甲酰硫叶立德化合物(0.3 mmol),8.3mg(0.02mmol,10%) $[RhCp^*(CH_3CN)_3](SbF_6)_2$,2.4 mg (0.04 mmol)醋酸,随后加入4.0mL干燥的二氧六环,将该反应管置于预热好的75℃油浴中,在氮气气氛中反应21h,将反应移出热源,随后加入二氯甲烷,转至圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪除去溶剂,乙酸乙酯/石油醚(1:4~1:1)过硅胶柱得47.8 mg目标产物,产率为53%。

[0037] 该化合物的表征如下:M.p.: 257.8-260.7℃; IR (cm⁻¹): ν 3342, 1583, 1334, 1141, 1083, 881, 700, 663; ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ 11.35 (s, 1H), 8.20 (d, J = 9.0

Hz, 1H), 7.79-7.71 (m, 2H), 7.43 (s, 1H), 7.31 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.23-7.10 (m, 5H), 6.83 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO): δ 154.09, 144.19, 138.87, 138.42, 135.92, 134.60, 131.70, 130.91, 129.98, 129.86, 128.38, 128.03, 127.54, 125.33, 125.17, 122.09, 106.09, 21.54. HRMS (ESI): Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BrNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 474.9974, Found 474.9979.

[0038] 实施例 6 制备 7-甲基-4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为:

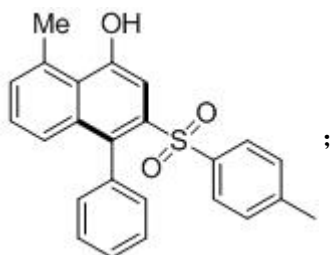


在预先烘干的装有磁子的 25mL Schlenk 管中, 加入 4-甲苯磺酰基苯基乙炔 (0.2 mmol), 3-甲基苯甲酰硫叶立德化合物 (0.3 mmol), 8.3mg (0.02mmol, 10%) $[\text{RhCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$, 4.1 mg (0.04 mmol) 特戊酸, 随后加入 4.0mL 干燥的甲苯, 将该反应管置于预热好的 100℃ 油浴中, 在氮气气氛中反应 16h, 将反应移出热源, 随后加入二氯甲烷, 转至圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 乙酸乙酯/石油醚 (1:4~1:1) 过硅胶柱得 45.3 mg 目标产物, 产率为 58%。

[0039] 该化合物的表征如下: M.p.: 245.8-248.1℃; IR (cm⁻¹): ν 3779, 1587, 1342, 1139, 1080, 692, 663, 590; ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 10.97 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.37 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.26 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 7.14 (q, $J=8.3$ Hz, 4H), 6.98 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.31 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO): δ 153.19, 143.83, 138.99, 137.82, 136.40, 135.49, 132.86, 131.67, 131.61, 131.10, 130.29, 129.72, 127.93, 127.74, 127.44, 126.95, 121.47, 121.44, 105.45, 21.81, 21.50. HRMS (ESI): Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 389.1206, Found 389.1207.

[0040] 实施例 7 制备 8-甲基-4-苯基-3-(4-甲苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为:

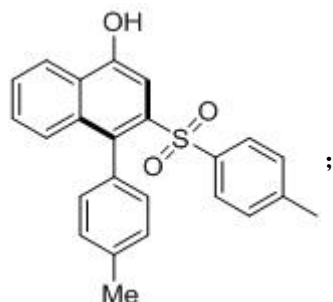


在预先烘干的装有磁子的 25mL Schlenk 管中, 加入 4-甲苯磺酰基苯基乙炔 (0.2 mmol), 2-甲基苯甲酰硫叶立德化合物 (0.3 mmol), 8.3mg (0.02mmol, 10%) $[\text{RhCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$, 1.2 mg 醋酸和 7.3mg 特戊酸, 随后加入 4.0mL 干燥的乙腈, 将该反应管置于预热好的 65℃ 油浴中, 在氮气气氛中反应 13h, 将反应移出热源, 随后加入二氯甲烷, 转至圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 乙酸乙酯/石油醚 (1:4~1:1) 过硅胶柱得 15.8 mg 目标产物, 产率为 50%。

[0041] 该化合物的表征如下:M.p.: 253.7-257.4 °C;IR (cm⁻¹): ν 3383, 1587,1328, 1282,1134,769,702,667,592;¹H NMR (400 MHz,DMSO): δ 10.87 (s,1H), 7.74 (s,1H), 7.38 (t, J=7.4 Hz, 2H), 7.32 (d, J=7.0 Hz, 2H), 7.25 (dd, J=16.4, 8.4 Hz, 4H), 7.18 (d, J=8.2 Hz, 2H), 7.11 (d, J=8.2 Hz, 2H), 6.90 (d, J=8.5 Hz, 1H), 6.77 (d, J=7.3 Hz, 2H), 2.92 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).¹³C NMR (101 MHz,DMSO): δ 156.38,143.93,138.81,137.03,136.42, 135.94,135.88,131.75,131.11,130.63,129.78,127.84,127.46,126.22,106.70,25.11, 21.52.HRMS (ESI): Calcd for C₂₄H₂₁O₃S [M+H]⁺ 389.1206,Found 389.1201.

[0042] 实施例 8 制备4-(4-甲基苯基)-3-(4-甲基苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为:

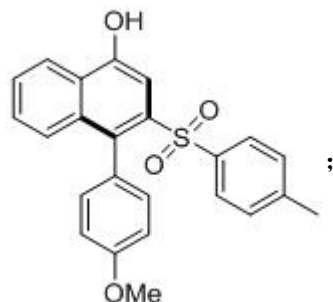


在预先烘干的装有磁子的25mL Schlenk管中,加入4-甲基磺酰基甲基苯基乙炔(0.2 mmol),苯甲酰硫叶立德化合物(0.3 mmol),8.3mg(0.02mmol,10%) [RhCp* (CH₃CN)₃] (SbF₆)₂,7.4 mg (0.04 mmol,20%)醋酸锌,随后加入4.0mL干燥的甲苯,将该反应管置于预热好的90°C油浴中,在氮气气氛中反应14h,将反应移出热源,随后加入二氯甲烷,转至圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪除去溶剂,乙酸乙酯/石油醚(1:4~1:1)过硅胶柱得28.5 mg目标产物,产率为47%。

[0043] 该化合物的表征如下:M.p.:257.1-258.8 °C; IR (cm⁻¹): ν 3379, 1587,1336, 1136,1080,686,565. ¹H NMR (400 MHz,DMSO): δ 11.07 (s,1H), 8.25 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.74 (s,1H), 7.63-7.57 (m,2H), 7.47-7.40 (m,2H), 7.22-7.03 (m,9H), 6.69 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 2.39 (s,3H), 2.32 (s,3H).¹³C NMR (101 MHz,DMSO): δ 153.66, 143.92,138.85,137.59,137.27,134.73,132.32,131.53,131.47,131.18,129.66,128.40, 128.35,128.14,127.95,127.50,126.77,122.54,105.30,21.52,21.36.HRMS (ESI):Calcd for C₂₄H₂₀NaO₃S [M+Na]⁺ 411.1025,Found 411.1029.

[0044] 实施例 9 制备4-(4-甲氧基苯基)-3-(4-甲基苯磺酰基)萘-1-酚

其结构式为:

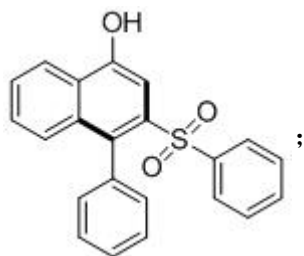


在预先烘干的装有磁子的25mL Schlenk管中,加入4-甲基磺酰基-4-甲氧基苯基乙炔(0.2 mmol),苯甲酰硫叶立德化合物(0.3 mmol),8.3mg(0.02mmol,10%) [RhCp* (CH₃CN)₃]

(SbF₆)₂, 7.4 mg (0.04 mmol, 20%) 醋酸锌, 随后加入 4.0 mL 干燥的乙腈, 将该反应管置于预热好的 85℃ 油浴中, 在氮气气氛中反应 18 h, 将反应移出热源, 随后加入二氯甲烷, 转至圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 乙酸乙酯/石油醚 (1:4~1:1) 过硅胶柱得 40.8 mg 目标产物, 产率为 51%。

[0045] 该化合物的表征如下: M.p.: 243.4–247.6℃; IR (cm⁻¹): ν 3387, 1589, 1512, 1336, 1249, 1080, 763, 688, 567. ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ 11.06 (s, 1H), 8.25 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.60 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.48–7.41 (m, 1H), 7.16 (q, J = 8.3 Hz, 5H), 6.82 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.71 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.32 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): δ 159.15, 153.63, 143.83, 138.86, 137.86, 134.99, 132.86, 130.99, 129.67, 128.13, 127.93, 127.42, 127.12, 126.81, 122.54, 113.31, 105.27, 55.67, 21.52. HRMS (ESI): Calcd for C₂₄H₂₀O₄NaS [M+Na]⁺ 427.09705, Found 427.09722.

[0046] 实施例 10 制备 4-苯基-3-苯磺酰基萘-1-酚
其结构式为:



在预先烘干的装有磁子的 25 mL Schlenk 管中, 加入苯磺酰基苯基乙炔 (0.2 mmol), 苯甲酰硫叶立德化合物 (0.3 mmol), 8.3 mg (0.02 mmol, 10%) [RhCp* (CH₃CN)₃] (SbF₆)₂, 14.5 mg (0.04 mmol) 三氟甲磺酸锌, 随后加入 4.0 mL 干燥的 1,2-二氯乙烷, 将该反应管置于预热好的 80℃ 油浴中, 在氮气气氛中反应 22 h, 将反应移出热源, 随后加入二氯甲烷, 转至圆底烧瓶中, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 乙酸乙酯/石油醚 (1:4~1:1) 过硅胶柱得 43.4 mg 目标产物, 产率为 60%。

[0047] 该化合物的表征如下: M.p.: 227.5–231.4℃; IR (cm⁻¹): ν 3361, 1585, 1334, 1139, 1080, 765, 688, 584. ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ 11.03 (s, 1H), 8.17 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.50 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.44 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.33 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.29–7.21 (m, 3H), 7.17–7.11 (m, 4H), 6.98 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 7.3 Hz, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): δ 153.43, 141.22, 136.71, 134.75, 134.18, 132.99, 131.34, 131.28, 130.84, 128.90, 127.84, 127.64, 127.59, 127.40, 126.94, 126.44, 122.18, 104.90. HRMS (ESI): Calcd for C₂₂H₁₇O₃S [M+H]⁺ 361.0893, Found 361.0891.

[0048] 可以理解的是, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变, 而所有这些改变或替换都应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

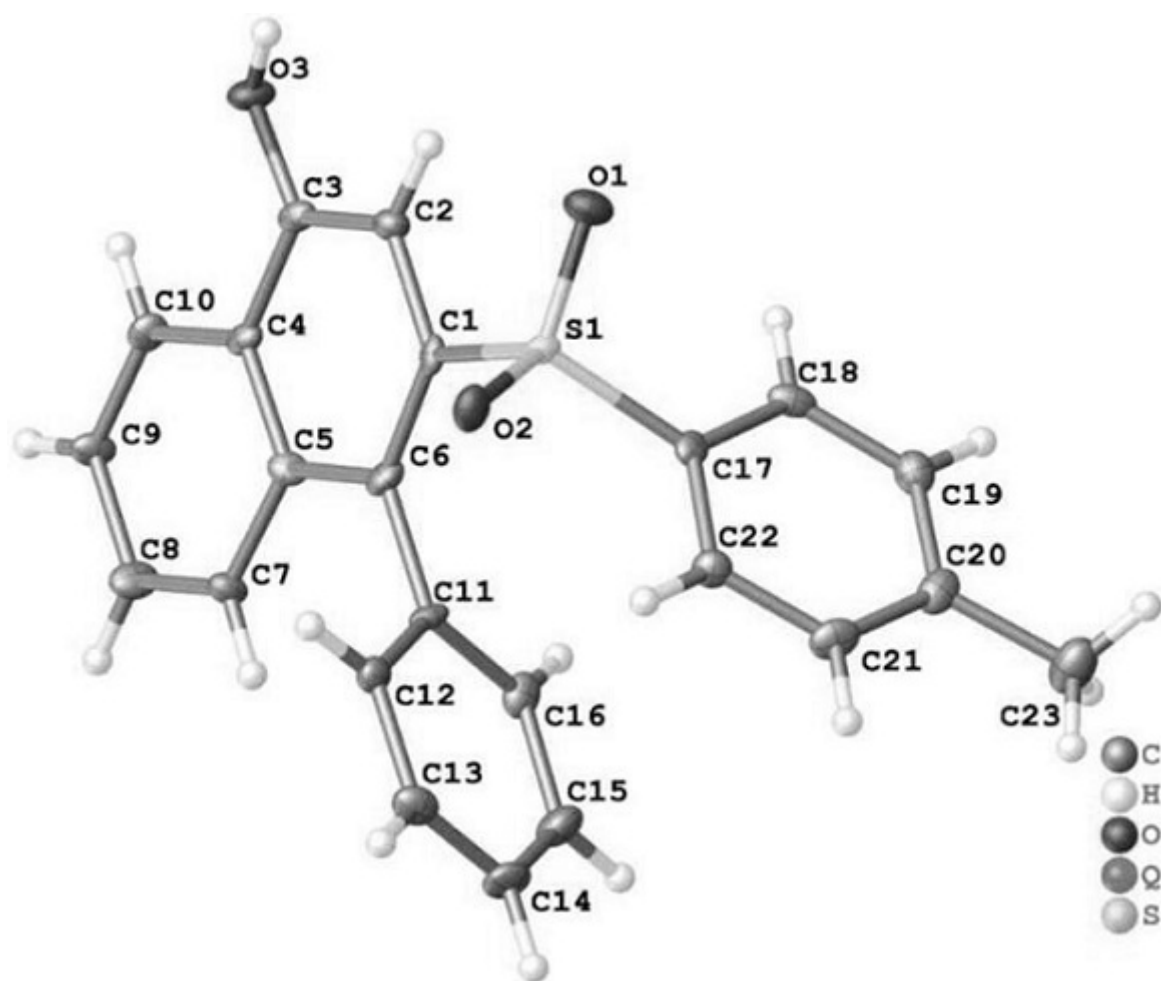


图1

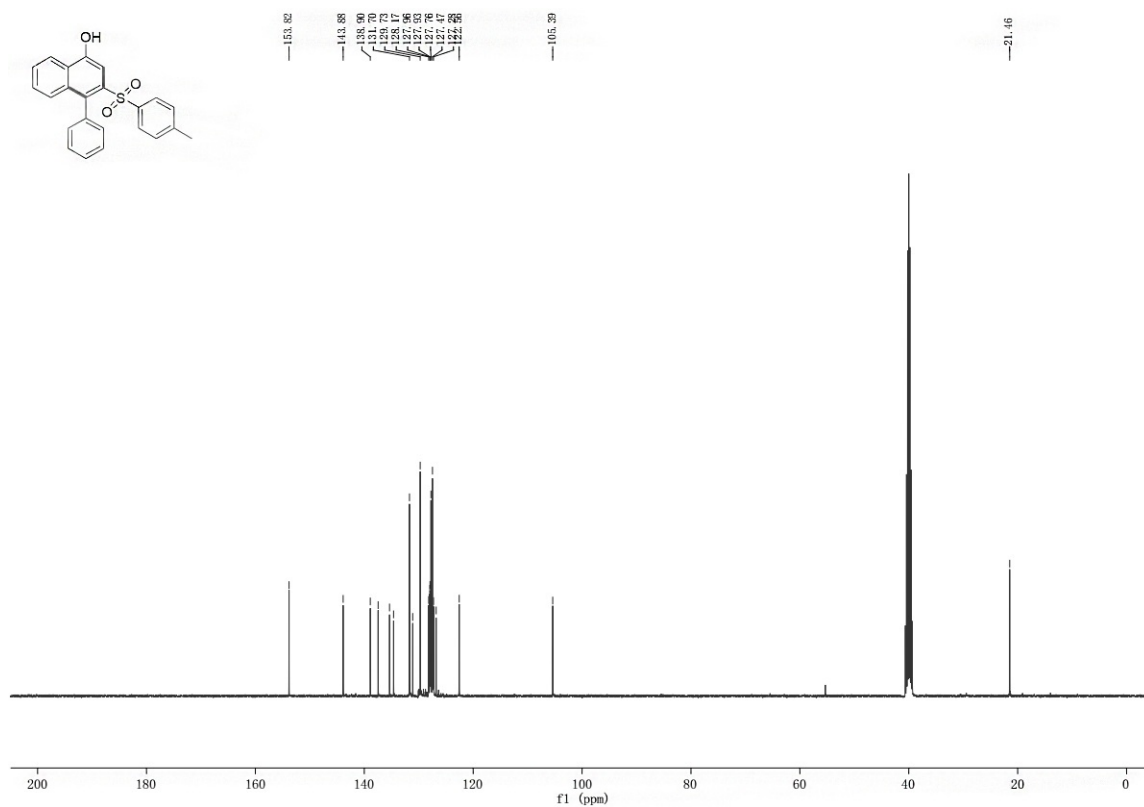


图3