

1,1-二苄基-1,1-二硫乙酰脲甲烷类化合物的微波辐射法合成

冯 骅 崔治财 段正超 胡卫兵^{*}
(湖北民族学院化学与环境工程学院 恩施 445000)

摘 要 以1,3-二苄基丙酮为原料,经干燥的 H_2S 和 HCl 气体反应得二苄基二巯基甲烷(**1**),在微波辐射条件下,经酯化、腈解,得1,1-二苄基-1,1-二硫乙酰脲(**3**),再与芳香醛反应,方便地合成了酰脲类新化合物(**4a~4n**)。其结构经 IR、 ^1H NMR、MS 和元素分析确证。

关键词 微波辐射,乙酰脲,合成

中图分类号:O622

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)11-1251-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00547

分子钳是近年来开拓的一种新型人工受体模型,在分子识别、仿酶催化和分子器件等领域引起越来越多的关注^[1-4]。其主要结构特征是刚性的分子骨架作隔离基连接芳(杂)环构成刚性受体,功能化基团汇聚于分子钳内与其互补的底物形成夹心配合物。这类受体不仅结构上具有相当于天然受体的空腔,而且可根据需要设计成不同大小、不同种类的官能化受体,通过对分子裂缝的进一步化学修饰,即可提供一个与底物恰当互补的微环境,从而借助于氢键、静电引力、范德华力、疏水作用以及 π - π 作用等非共价作用实现对各种客体的识别作用。酰脲类化合物由于其分子结构中含有 $\text{CONHN}=\text{CH}$ 类亚结构基团,酰脲的 $\text{N}-\text{H}$ 基团可作为氢键的供体用于分子识别^[5]。同时,Sharma 等^[6]报道,某些化合物中的巯基经烷基化得到的硫醚,具有更高的生物催化活性,因此,设计合成这类硫酰脲分子钳受体具有重要的理论意义和一定的应用价值。

微波能促进许多化学反应,用微波辐射的化学反应,具有操作简单、合成能耗低、反应时间短、产物易纯化、产率高及环境友好等优点^[7-8]。

本文以1,3-二苄基丙酮为原料,经与干燥的 H_2S 和 HCl 气体反应得二苄基二巯基甲烷,再在微波辐射下继续与氯乙酸甲酯、腈及芳香醛反应制备了一系列未见文献报道的1,1-二苄基-1,1-二硫乙酰脲甲烷化合物。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X-4 型数字显示显微熔点测定仪,温度未校正;AVA TAR 360 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);XL-400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司), $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂,TMS 为内标;HP 1100-LC-MS(ESI)型质谱仪(美国 ThermoFinnigan 公司);Perkin-Elmer-2400 型元素分析仪(美国 PE 公司),自改装带回流装置的三洋 EM-208-EB1 型家用微波炉。

所有试剂均为优级纯,购自上海国药集团。二苄基二巯基甲烷(**1**)按文献[9]方法制备。

1.2 中间体的合成

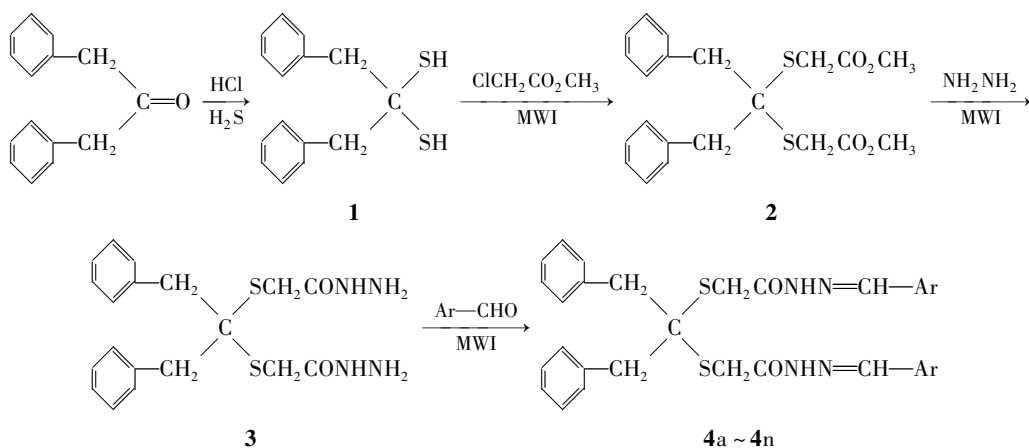
1,1-二苄基-1,1-二硫乙酸甲酯甲烷(**2**)的合成:在 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.01 mol 二苄基二巯基甲烷、0.015 mol NaOH 的 8 mL 水溶液、0.025 mol 氯乙酸甲酯的 15 mL 丙酮溶液,在微波辐射(350 W)

下反应 8 min。反应结束后,置于冰箱析出白色沉淀,抽滤,得粗产品,不提纯,直接用于下步反应。

1,1-二苄基-1,1-二硫乙酰肼甲烷(**3**)的合成:将上一步得到的粗产品溶于 10 mL 水合肼(80%)中,在微波辐射(300 W)下反应 5 min,冷却后析出固体。过滤,用少量乙醇(95%)洗涤,干燥,得白色颗粒状晶体,产率 81%,mp 237 ~ 239 °C;IR(KBr), σ/cm^{-1} :3325,3258,3056,1679,1613,1597,741;ESI-MS m/z (%):404(M^+ ,27);元素分析(按 $C_{19}H_{24}N_4O_2S_2$ 计算值)/%:C 56.35(56.44),H 5.79(5.94),N 13.71(13.86)。

1.3 目标化合物 1,1-二苄基-1,1-二硫乙酰脲甲烷(**4a~4n**)的合成

合成路线如 Scheme 1 所示。



Ar:**4a**. C_6H_5 ; **4b**. $4\text{-CH}_3C_6H_4$; **4c**. 4-OHC_6H_4 ; **4d**. $4\text{-OCH}_3C_6H_4$; **4e**. 3-OHC_6H_4 ; **4f**. 2-OHC_6H_4 ; **4g**. $4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{NC}_6H_4$; **4h**. $4\text{-O}_2\text{NC}_6H_4$; **4i**. 4-ClC_6H_4 ; **4j**. 4-BrC_6H_4 ; **4k**. 3-ClC_6H_4 ; **4l**. $3\text{-O}_2\text{NC}_6H_4$; **4m**. $3\text{-OH},4\text{-OCH}_3C_6H_3$; **4n**. $3\text{-Cl},4\text{-ClC}_6H_3$

Scheme 1 Synthetic route toward compounds **4a~4n**

在 50 mL 圆底烧瓶中,分别加入 0.5 mmol 1,1-二苄基-1,1-二硫乙酰肼甲烷(**3**)、8 mL DMF、1.5 mmol 芳香醛和 3~5 滴冰乙酸,在微波辐射(350 W)下反应 3~5 min,TLC 检测反应进程。反应结束后,冷却,析出固体,抽滤,用 DMF 和 H_2O 混合溶剂重结晶得纯品(**4a~4n**)。

化合物 **4a**:淡黄色晶体,产率 89%,mp 215 ~ 217 °C; 1H NMR(DMSO- d_6 ,400 MHz), δ :11.46(d, J =12.1 Hz,2H,NH),8.29(s,1H,NCH),8.05(d, J =5.7 Hz,1H,NCH),7.61~7.11(m,20H,ArH),5.07(d, J =7.2 Hz,2H,OCH₂),4.41(d, J =5.8 Hz,2H,OCH₂),2.65(s,4H,Ar-CH₂);IR(KBr), σ/cm^{-1} :3431,3217,3069,2967,1682,1597,1555,1493,738;ESI-MS m/z (%):580($[M+Na]^+$,20);元素分析(按 $C_{33}H_{32}N_4O_2S_2$ 计算值)/%:C 68.37(68.28),H 5.43(5.52),N 9.51(9.66)。

化合物 **4b**:淡黄色晶体,产率 87%,mp 253 ~ 255 °C; 1H NMR(DMSO- d_6 ,400 MHz), δ :11.27(t, J =11.6 Hz,2H,NH),8.21(s,1H,NCH),8.01(d, J =5.4 Hz,1H,NCH),7.59~7.06(m,18H,ArH),5.11(d, J =7.2 Hz,2H,OCH₂),4.58(d, J =6.4 Hz,2H,OCH₂),2.65(s,4H,Ar-CH₂),2.21(s,6H,CH₃);IR(KBr), σ/cm^{-1} :3438,3219,3067,2967,1680,1605,1453,819;ESI-MS m/z (%):608($[M+Na]^+$,15);元素分析(按 $C_{35}H_{36}N_4O_2S_2$ 计算值)/%:C 69.17(69.09),H 5.82(5.92),N 9.13(9.21)。

化合物 **4c**:淡黄色晶体,产率 85%,mp 199 ~ 201 °C; 1H NMR(DMSO- d_6 ,400 MHz), δ :11.35(t, J =12 Hz,2H,NH),9.93(s,2H,OH),8.25(s,1H,NCH),7.93(d, J =4.7 Hz,1H,NCH),7.51~6.68(m,18H,ArH),5.10(d, J =7.6 Hz,2H,OCH₂),4.54(d, J =5.8 Hz,2H,OCH₂),2.63(s,4H,Ar-CH₂);IR(KBr), σ/cm^{-1} :3431,3217,3025,2967,1682,1604,1512,1441,831;ESI-MS m/z (%):612($[M+Na]^+$,17);元素分析(按 $C_{33}H_{32}N_4O_4S_2$ 计算值)/%:C 64.83(64.71),H 5.10(5.22),N 9.07(9.15)。

化合物 **4d**:黄色晶体,产率 90%,mp 182 ~ 184 °C; 1H NMR(DMSO- d_6 ,400 MHz), δ :11.41(t, J =10 Hz,2H,NH),8.27(s,1H,NCH),7.98(d, J =5.2 Hz,1H,NCH),7.53~6.75(m,18H,ArH),5.12(d,

$J = 7.6$ Hz, 2H, OCH₂), 4.57 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, OCH₂), 3.81 (s, $J = 3.4$ Hz, 6H, OCH₃), 2.63 (s, 4H, Ar—CH₂); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3429, 3205, 3016, 2958, 1684, 1600, 1509, 1458, 837; ESI-MS m/z (%): 640 ([M + Na]⁺, 10); 元素分析(按 C₃₅H₃₆N₄O₄S₂ 计算值)/%: C 65.76 (65.63), H 5.51 (5.63), N 8.83 (8.75)。

化合物 4e: 淡黄色晶体, 产率 85%, mp 213 ~ 215 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 11.31 (t, $J = 8.4$ Hz, 2H, NH), 9.71 (s, 2H, OH), 8.24 (s, 1H, NCH), 7.92 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, NCH), 7.49 ~ 6.72 (m, 18H, ArH), 5.10 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, OCH₂), 4.56 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H, OCH₂), 2.65 (s, 4H, Ar—CH₂); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3435, 3238, 3061, 1674, 1594, 1502, 1436, 785; ESI-MS m/z (%): 612 ([M + Na]⁺, 17), 元素分析(按 C₃₃H₃₂N₄O₄S₂ 计算值)/%: C 64.85 (64.71), H 5.13 (5.22), N 9.21 (9.15)。

化合物 4f: 淡黄色晶体, 产率 86%, mp 193 ~ 195 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 1.75 (s, 1H, NH), 11.46 (s, 1H, NH), 11.02 (s, 1H, OH), 10.05 (s, 1H, OH), 8.54 (s, 1H, NCH), 8.29 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, NCH), 7.53 ~ 6.69 (m, 18H, ArH), 5.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, OCH₂), 4.58 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, OCH₂), 2.65 (s, 4H, Ar—CH₂); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3438, 3235, 3061, 2941, 1665, 1607, 1543, 1485, 1235, 749; ESI-MS m/z (%): 612 ([M + Na]⁺, 20); 元素分析(按 C₃₃H₃₂N₄O₄S₂ 计算值)/%: C 64.83 (64.71), H 5.10 (5.22), N 9.24 (9.15)。

化合物 4g: 淡黄色晶体, 产率 87%, mp 281 ~ 283 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 11.25 (t, $J = 16.8$ Hz, 2H, NH), 8.19 (s, 1H, NCH), 7.98 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, NCH), 7.54 ~ 6.58 (m, 18H, ArH), 5.10 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, OCH₂), 4.58 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, OCH₂), 2.97 (t, $J = 3.6$ Hz, 12H, CH₃), 2.63 (s, 4H, Ar—CH₂); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3435, 3289, 3069, 2947, 1686, 1605, 1527, 1435, 821; ESI-MS m/z (%): 666 ([M + Na]⁺, 9); 元素分析(按 C₃₇H₄₂N₆O₂S₂ 计算值)/%: C 66.80 (66.67), H 6.23 (6.31), N 12.43 (12.61)。

化合物 4h: 黄色晶体, 产率 92%, mp > 300 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 11.86 (s, 2H, NH), 8.43 (s, 1H, NCH), 8.31 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, NCH), 8.25 ~ 7.14 (m, 18H, ArH), 5.11 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, OCH₂), 4.46 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, OCH₂); 2.65 (s, 4H, Ar—CH₂); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3431, 3210, 3058, 2961, 1689, 1597, 1513, 1436, 835; ESI-MS m/z (%): 670 ([M + Na]⁺, 15); 元素分析(按 C₃₃H₃₀N₆O₆S₂ 计算值)/%: C 59.23 (59.10), H 4.37 (4.48), N 12.64 (12.53)。

化合物 4i: 淡黄色晶体, 产率 90%, mp 273 ~ 275 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 11.61 (s, 2H, NH), 8.27 (s, 1H, NCH), 8.01 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, NCH), 7.61 ~ 7.15 (m, 18H, ArH), 5.09 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, OCH₂), 4.42 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, OCH₂), 2.64 (s, 4H, Ar—CH₂); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3432, 3208, 3056, 1685, 1602, 1543, 1491, 819; ESI-MS m/z (%): 648 ([M + Na]⁺, 15); 元素分析(按 C₃₃H₃₀N₄O₂S₂Cl₂ 计算值)/%: C 61.20 (61.11), H 4.48 (4.63), N 8.53 (8.64)。

化合物 4j: 淡黄色晶体, 产率 90%, mp > 300 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 11.65 (s, 2H, NH), 8.28 (s, 1H, NCH), 8.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, NCH), 7.68 ~ 7.17 (m, 18H, ArH), 5.10 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, OCH₂), 4.46 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, OCH₂), 2.65 (s, 4H, Ar—CH₂); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3439, 3217, 3069, 1687, 1602, 1547, 1487, 821; ESI-MS m/z (%): 736 ([M + Na]⁺, 8); 元素分析(按 C₃₃H₃₀N₄O₂S₂Br₂ 计算值)/%: C 53.92 (53.80), H 4.17 (4.08), N 7.50 (7.61)。

化合物 4k: 淡黄色晶体, 产率 87%, mp 261 ~ 263 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 11.60 (s, 2H, NH), 8.25 (s, 1H, NCH), 7.98 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, NCH), 7.59 ~ 7.18 (m, 18H, ArH), 5.08 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, OCH₂), 4.41 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, OCH₂), 2.64 (s, 4H, Ar—CH₂); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3432, 3215, 3063, 1689, 1598, 1541, 1491, 823; ESI-MS m/z (%): 648 ([M + Na]⁺, 10); 元素分析(按 C₃₃H₃₀N₄O₂S₂Cl₂ 计算值)/%: C 61.23 (61.11), H 4.52 (4.63), N 8.51 (8.64)。

化合物 4l: 黄色晶体, 产率 93%, mp > 300 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz), δ : 11.82 (s, 2H, NH), 8.48 (s, 1H, NCH), 8.39 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, NCH), 8.27 ~ 7.16 (m, 18H, ArH), 5.13 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H,

OCH₂) , 4.48 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, OCH₂) ; 2.65 (s, 4H, Ar—CH₂) , IR (KBr) , σ/cm^{-1} : 3435, 3219, 3054, 2921, 1675, 1597, 1532, 1488, 736; ESI-MS m/z (%) : 670 ([M + Na]⁺, 12); 元素分析(按 C₃₃H₃₀N₆O₆S₂ 计算值)/% : C 59.21 (59.10) , H 4.35 (4.48) , N 12.67 (12.53)。

化合物 **4m**: 淡黄色晶体, 产率 85% , mp > 300 °C ; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) , δ : 11.39 (d, $J = 12.0$ Hz, 2H, NH) , 9.53 (s, 2H, OH) , 8.21 (s, 1H, NCH) , 7.92 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, NCH) , 7.28 ~ 6.52 (m, 16H, ArH) , 5.08 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, OCH₂) , 4.43 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, OCH₂) , 3.80 (s, $J = 3.0$ Hz, 6H, OCH₃) , 2.65 (s, 4H, Ar—CH₂) ; IR (KBr) , σ/cm^{-1} : 3437, 3211, 3065, 2961, 1685, 1597, 1563, 1504, 751; ESI-MS m/z (%) : 672 ([M + Na]⁺, 20); 元素分析(按 C₃₅H₃₆N₄O₆S₂ 计算值)/% : C 62.36 (62.50) , H 5.45 (5.36) , N 8.47 (8.33)。

化合物 **4n**: 淡黄色晶体, 产率 85% , mp > 300 °C ; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) , δ : 11.63 (s, 2H, NH) , 8.27 (s, 1H, NCH) , 8.02 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, NCH) , 7.65 ~ 7.11 (m, 16H, ArH) , 5.10 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, OCH₂) , 4.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, OCH₂) , 2.65 (s, 4H, Ar—CH₂) ; IR (KBr) , σ/cm^{-1} : 3437, 3211, 3052, 1687, 1600, 1543, 1491, 758; ESI-MS m/z (%) : 716 ([M + Na]⁺, 5); 元素分析(按 C₃₃H₂₈N₄O₂S₂Cl₄ 计算值)/% : C 55.23 (55.31) , H 3.79 (3.91) , N 7.69 (7.82)。

2 结果与讨论

2.1 中间体 **2** 和 **3** 合成反应条件的要求

在中间体 **2** 的合成反应中发现, 虽然硫醇具有一定的酸性, 在弱碱性作用下可以生成硫负离子, 成为亲核试剂进攻碳原子, 但由于硫醇的酸性不是很强, 所以反应需在强碱条件下进行。否则, 反应产率较低, 反应时间较长。

在由中间体 **2** 与水合肼反应制备 1,1-二苄基-1,1-二硫乙酰肼甲烷(**3**) 的反应中, 如果将中间体 **2** 换成 1,1-二苄基-1,1-二硫乙酸乙酯甲烷, 反应产率明显降低, 且反应时间较长。如果换成其它更高级醇的酯, 反应则不能进行, 这可能主要因空间效应和电荷效应使具有一定电负性的 N 原子在进攻羰基 C 时, 与羰基 C 原子连接的基团碳链越长, 空间位阻越大, 越不利于反应进行造成的。

2.2 微波辐射在合成反应中的作用

用常规加热回流法反应 3 ~ 4 h 合成化合物 **4a**、**4d**、**4h**、**4j** 和 **4n** 的收率, 比用微波辐射法合成相应的化合物的产率明显低, 分别仅为 55.7%、57.3%、64.6%、67.2% 和 61.5%。可见, 微波具有在极短的时间内迅速加热活化反应底物, 使反应可以较彻底进行的特点。

2.3 目标化合物的波谱表征

目标化合物的结构经红外光谱、质谱、核磁共振氢谱和元素分析确证。在 IR 谱图中, 目标化合物各官能团的吸收峰都比较明显, 在 3450 ~ 3200 cm⁻¹ 范围内为 NH 的特征吸收峰。在 ¹H NMR 谱图中, 也有明显的 NH 和 N=CH 的特征吸收峰, 而且谱图中测得氢原子个数与理论值相符。元素分析结果与计算值相符, LC-MS(ESI) 谱中均出现目标化合物的分子离子峰, 相对峰值低于 20%, 说明分子整体结构不是很稳定。此类化合物在裂解时, 首先从硫乙酰肼的羰基两侧断裂, 进一步裂解将有苄基峰生成。

3 结 论

以 1,3-二苄基丙酮为原料, 经与干燥的 H₂S 和 HCl 气体反应制得二苄基二巯基甲烷。再在微波辐射条件下, 经酯化、肼解, 得二苄基二硫乙酰肼, 再与芳香醛反应, 方便地合成了二硫乙酰肼类新化合物。该合成路线原料易得, 反应条件温和, 操作简便, 能耗低, 产物易纯化。

参 考 文 献

- [1] ZHAO Zhigang, LIU Xingli, LI Qinghan, *et al.* Progress in Research on Molecular Tweezer Artificial Receptors[J]. *Chinese J Org Chem*, 2009, **29**(9): 1336-1353 (in Chinese).
赵志刚, 刘兴利, 李清寒, 等. 分子钳人工受体研究进展[J]. *有机化学*, 2009, **29**(9): 1336-1353.

- [2] WANG Jian, YUAN Xiaoya, WANG Jinyue, *et al.* Design and Microwave Synthesis of Chiral Single-armed Molecular Tweezers Derived from α -Hydoxycholeic Acid[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(5):501-506 (in Chinese).
王键, 袁小亚, 王金月, 等. 单手性臂 α -猪去氧胆酸类分子钳的设计与微波合成[J]. *应用化学*, 2009, **26**(5):501-506.
- [3] MU Qiming, PENG You, ZHAO Zhigang, *et al.* Progress on Heteroaromatic Molecular Tweezers Involving Multiple Hydrogen-Bonding Sites[J]. *Chinese J Org Chem*, 2004, **24**(9):1018-1028 (in Chinese).
牟其明, 彭游, 赵志刚, 等. 芳杂环类多重氢键分子钳人工受体研究新进展[J]. *有机化学*, 2004, **24**(9):1018-1028.
- [4] SHI Peiyu, LIU Lingling, LI Xiaorui, *et al.* Rapid and Efficient Synthesis of Novel Aryloxyacetyl Hydrazone Molecular Tweezers in Solvent-Free Conditions under Microwave Irradiation[J]. *Chinese J Org Chem*, 2010, **30**(6):871-876 (in Chinese).
石培育, 刘玲玲, 李晓蕊, 等. 新的芳杂环酰肼分子钳的微波无溶剂快速有效合成[J]. *有机化学*, 2010, **30**(6):871-876.
- [5] AN Yue, ZHOU Guanghua, XING Yongheng, *et al.* Synthesis and Structure Characterization of 5-Phenyl-1*H*-3-Pyrazole Hydrazones[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, **25**(5):539-542 (in Chinese).
安悦, 周光华, 邢永恒, 等. 5-苯基-1*H*-3-吡唑酰肼化合物的合成及其结构表征[J]. *应用化学*, 2008, **25**(5):539-542.
- [6] Sharma R S, Gaue K K, Pal P C, *et al.* A Macerating Ammonium Oxalate Fixative and Schedule for Some Root Meristems [J]. *Biologia Plantarum*, 1977, **19**(2):150-152
- [7] BAI Yinjuan, ZHAO Shuixia, CHEN Xudong, *et al.* Synthesis of 4-Arylideneamino-1,2,4-Triazoles under Microwave Irradiation[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, **25**(3):366-368 (in Chinese).
白银娟, 赵水侠, 陈旭东, 等. 微波促进下 4-芳基亚氨基-1,2,4-三唑的合成[J]. *应用化学*, 2008, **25**(3):366-368.
- [8] QING Hanli. Microwave-assisted Synthesis of Asymmetric Thiocarbonohydrazones under Solvent-free Conditions [J]. *Chinese Chem Lett*, 2009, **20**(11):793-796.
- [9] FENG Fu, HU Weibing, LIU Hongxia. Study on Synthesis of 1,3-Diphenyl-2,2-Dithio[J]. *J Hubei Inst Nat* (Nat Sci Ed), 2006, **24**(1):69-70 (in Chinese).
冯骞, 胡卫兵, 刘红霞. 二苄基二硫醇的合成研究[J]. *湖北民族学院学报(自然科学版)*, 2006, **24**(1):69-70.

Synthesis of 1,1-Bibenzyl-1,1-bimercaptoacetyl-hydrazone methane under Microwave Irradiation

FENG Fu, CUI Zhicai, DUAN Zhengchao, HU Weibing*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract Using 1,3-diphenylacetone as precursor, bibenzylthiolmethane(**1**) was prepared through reacting 1,3-diphenylacetone with dry hydrogen sulfide and hydrogen chloride. Under microwave irradiation, compound **1** was subjected to esterification and hydrazinolysis to yield 1,1-bibenzyl-1,1-bimercaptoacetylhydrazine(**3**). The condensation reactions between compound **3** and aromatic aldehyde led to the production of a series of 1,1-bibenzyl-1,1-bimercaptoacetylhydrazone (**4a** ~ **4n**). Their structures were confirmed by IR, ^1H NMR, MS and elemental analysis.

Keywords microwave irradiation, acetylhydrazone, synthesis