

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C319/06

C07D213/70

C07D241/18 C07D249/02

C07D263/46 C07D275/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95191339.5

[45]授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1076346C

[22]申请日 1995. 11. 13

[21]申请号 95191339.5

[30]优先权

[32]1994. 11. 24 [33]JP [31]289763/1994

[86]国际申请 PCT/JP95/02315 1995. 11. 13

[87]国际公布 WO96/16034 日 1996. 5. 30

[85]进入国家阶段日期 1996. 7. 24

[73]专利权人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

[72]发明人 五田博 山本干生

坂本纯一 狩野仁志

[56]参考文献

JP1 - 165570 1989. 6. 29 _

JP62 - 201862 1987. 9. 5 _

审查员 陈 矛

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 芳香或杂芳香硫化合物的制备方法

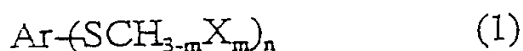
[57]摘要

一种制备通式(2) $\text{Ar} - (-\text{SH})_n$ 所示芳香或杂芳香硫醇的方法,该方 法通过水解通式(1) $\text{Ar} - (\text{SCH}_3)_m$ X_n 所示芳香或杂芳香 卤代甲基硫化物,易于以低成本工业方式生产,其中 Ar 代表未取代或任选取代 的芳香或杂芳香基团;X 代表卤原子;m 代表 1 至 3 的整数;n 代表 1 或 2。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备式(2)所示芳香或杂芳香硫醇的方法, 该方法包括使式(1)所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物水解,



其中 Ar 是无取代或有一个或多个任选取代基的芳香或杂芳香环, X 是卤原子, m 为 1 至 3 的整数, n 是 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中式(1)中的 X 为氯。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中式(1)中 m 为 2 或 3。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述水解在酸存在下进行。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中所述酸为盐酸或硫酸。

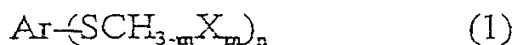
6. 根据权利要求 1 的方法, 其中水解在选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇和仲丁醇的醇的存在下进行。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述醇为甲醇。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中 Ar 表示苯环、吡啶环、噻唑环或异噻唑环, 每个环带一个或多个任选取代基。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中在式(1)和(2)中以 Ar 表示的环为苯环, 该苯环在一个或多个任选位置具有卤素、氟基、甲酰基、氨基、羧基或其酯基、氨基甲酰基、烷基羰基、硝基、磺酸基、烷基、烷氧基、羟基或取代苯硫基。

10. 一种制备式(2)所示芳香或杂芳香硫醇的方法, 该方法包括使式(4)所示芳香或杂芳香甲基硫化物卤化, 生成式(1)所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物的步骤; 及使式(1)所示化合物水解的步骤;



其中 Ar 为无取代或有一个或多个任选取代基的芳香或杂芳香环, X 是卤原子, m 为 1 至 3 的整数, n 是 1 或 2.

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中用于卤化的卤化剂是氯.

12. 根据权利要求 10 的方法, 其中式 (1) 中的 m 为 2 或 3.

说明书

芳香或杂芳香硫化合物的制备方法

发明领域

5 本发明涉及一种制备芳香或杂芳香硫醇或者芳香或杂芳香二硫化物的新方法,以及制备用作该硫醇或二硫化物起始原料的芳香或杂芳香卤代甲基硫化物的新方法。这些芳香或杂芳香硫醇或二硫化物是有用化合物,可用于诸如药物组合物,农业组合物,功能材料或其类似物等各种用途。

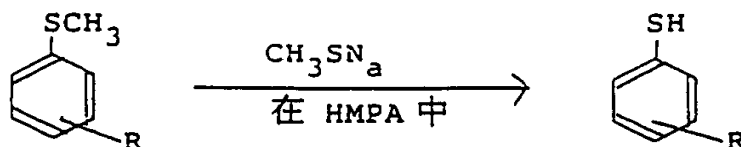
背景技术

10 各种制备芳香或杂芳香硫醇或二硫化物的方法已经知道。其中,传统的通过烷基硫化物键断裂制备芳香或杂芳香硫醇的方法可以归为以下三类:

(A) 包括由芳香烷基硫化物与烷基硫醇盐在溶剂六甲基磷三酰胺(缩写 HMPA)中反应的方法。

(Tetrahedron Letters 21 3099 (1980))

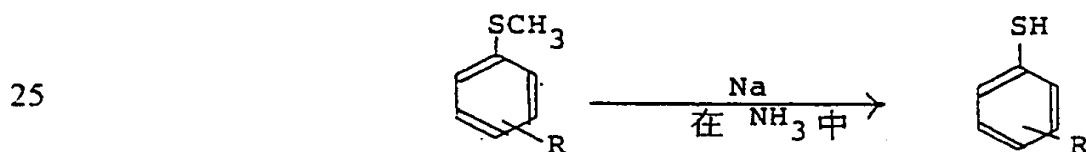
15 (Synthesis Communications 478 (1982))



20 (B) 包括由芳香烷基硫化物与金属钠在液氨中反应的方法。

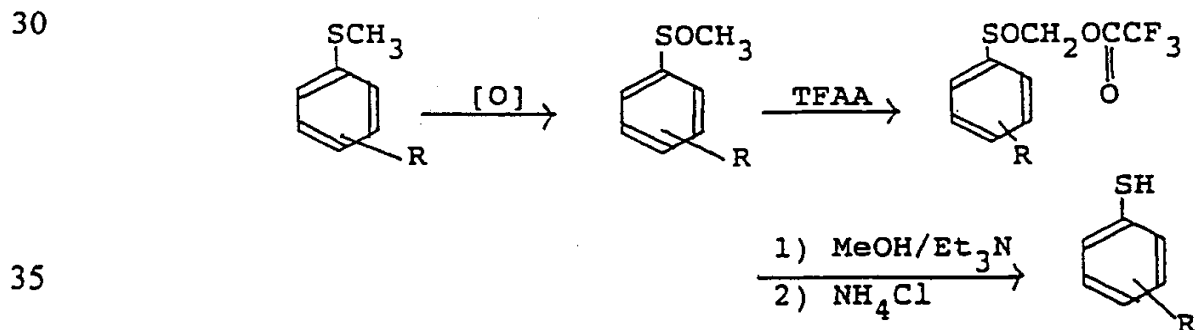
(Org. Synth. Coll. Vol.5 419 (1973))

(J. Am. Chem. Soc. 81 4939 (1959))



(C) 包括由用过苯甲酸氧化芳基甲基硫化物,所生成氧化物与三氟乙酸反应,并用三乙胺作用于该反应混合物的方法。

(Tetrahedron Letters 25 1753 (1984))



然而，这些传统方法当在商业上应用时，则有以下缺点。

方法（A）的缺陷在于用作溶剂的 HMPA 不易得到且价格昂贵。而且所用的硫醇钠盐试剂难于在非水体系中操作。此外产生的二烷基硫化物副产物的处理也是问题。

5 方法（B）由于使用价格昂贵的金属钠，操作风险大，产品收率低而难于工业化实施。方法（C）要求一系列反应程序而且必须使用昂贵、高度危险的反应试剂如过苯甲酸、三氟乙酸等。

如上所述，从工业应用角度而言，没有任何一种传统的通过烷基硫化物键断裂方式制备芳香或杂芳香硫醇的方法是令人满意的。

10 发明内容

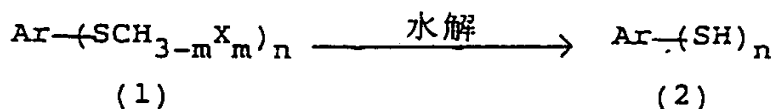
本发明的目的在于提供一种具有商业上成本低、操作简便的制备芳香或杂芳香硫醇的方法。

本发明的另一目的则是提供一种在商业上成本低廉、操作容易的制备芳香或杂芳香二硫化物的方法。

15 为了克服上述方法的缺点，提供商业上成本低廉，操作容易的制备芳香或杂芳香硫醇及二硫化物的方法，本发明人进行了大量烷基硫化物键断裂反应的研究。

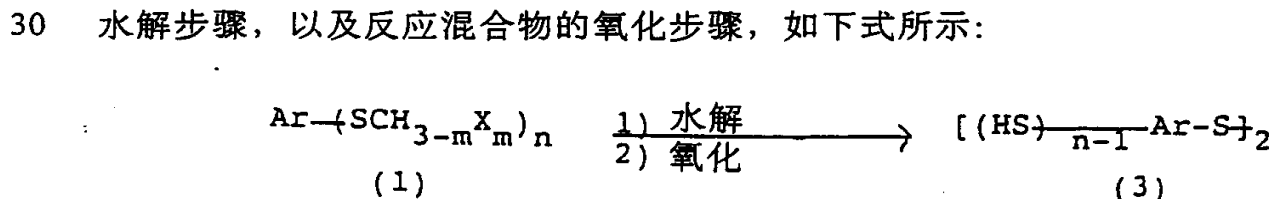
本发明人的研究表明，式（1）所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物易于水解，以高产率生成式（2）所示相应的芳香或杂芳香硫醇。此发现导致了本发明的实现。特别需要说明的是，第一项发明针对制备式（2）所示芳香或杂芳香硫醇，此方法包含式（1）所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物的水解，如下式所示：

20 方法包含式（1）所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物的水解，如下式所示：



25 其中，Ar 是无取代或有一个或多个任选取代基的芳香或杂芳香环，X 是一个卤原子，m 为 1 至 3 的整数，n 是 1 或 2。

由于硫醇能很容易地经氧化转变成二硫化物，相应的二硫化物可以通过在上述反应步骤之后实施一个氧化步骤而制备。第二项发明针对制备式（3）所示芳香或杂芳香二硫化物的方法，此方法包括式（1）所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物的水解步骤，以及反应混合物的氧化步骤，如下式所示：



35 其中，Ar 是无取代或含一个或多个任选取代基的芳香或杂芳香环，X 是一个卤原子，m 为 1 至 3 的整数，n 是 1 或 2。

本发明将详述如下。

通过水解式(1)所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物,以高产率制备了预期的式(2)所示芳香或杂芳香硫醇。

在这些表示式中,以Ar表示的芳香或杂芳香环并无特别限制,包含了无取代或有一个或多个取代基的各种类型芳香或杂芳香环。Ar所示芳香或杂芳香环的实例有苯环、萘环、吡啶环、吡唑环、吡嗪环、三唑环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、噻吩环、苯并噻吩环、呋喃环、苯并呋喃环、吡咯环、吲哚环等等。

任选取代基的例子为卤素、氰基、甲酰基、氨基、羧基或其酯基、氨基甲酰基、烷基羰基、硝基、磺酸基、烷基、烷氧基、羟基、取代的苯硫基,等等。

Ar所示的芳香或杂芳香环中,优选的是苯环、吡啶环、噻唑环和异噻唑环,这些环有一个或多个任选取代基。更优选的是苯环,每个苯环在任选一个或多个位置具有卤素、氰基、甲酰基、氨基、羧基或其酯基、氨基甲酰基、烷基羰基、硝基、磺酸基、烷基、烷氧基、羟基或取代的苯硫基。

在式(1)所示的芳香或杂芳香卤代甲基硫化物中,X为氯、溴或碘,m为1、2或3。其中,优选的是X为氯。为了使水解平稳进行,m最好是2或3,或者使用m为2或3的硫化物的混合物。

加入水和加热即可使水解发生,从而生成式(2)所示的所需芳香或杂芳香硫醇。若有酸参与则水解反应平稳进行。由于这些酸并无特别限制,从经济优势考虑,可使用无机酸如盐酸、硫酸、硝酸及磷酸。其中,更优选的是盐酸和硫酸。酸的量为式(1)所示卤代甲基硫化物重量的0.01至1倍量就足够了。

此时,醇,尤其是低级醇的加入使水解反应更平稳进行。可用的醇的例子有甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、仲丁醇,等等。其中,从经济角度而言,优选的是甲醇。虽然没有特别限制,醇的量通常为式(1)所示卤代甲基硫化物重量的0.5至10倍。

可用的溶剂没有特别限制,甚至上述反应没有溶剂时也能进行。可用的溶剂的实例有己烷、环己烷和庚烷,卤代烃例如二氯乙烷、二氯甲烷及氯仿,芳香烃如苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯和三氯苯。溶剂的量没有特别限制,而通常为式(1)所示氯代甲基硫化物的0.1至10倍量。

反应温度通常在约20至100℃之间,优选的是约50至90℃。太低反应温度妨碍反应行进,而太高反应温度引起副反应,导致产率降低。反应时间通常为约1至10小时。

本发明中制备的芳香或杂芳香硫醇可以用常规蒸馏或结晶予以分离。

本发明中制备的芳香或杂芳香苯硫酚包括各种化合物,例如苯硫酚、4-氯苯硫酚、2-氯苯硫酚、2,4-二氯苯硫酚、2,5-二氯苯硫酚、3,5-二氯苯硫酚、2,6-二氯苯硫酚、4-溴苯硫酚、2,4-二溴苯硫酚、1,4-苯二硫酚、1,2-苯二硫酚、4-丁基-1,2-苯二硫酚、4-氰基苯硫酚、2-氰基苯硫酚、4-甲

果使用式(1)所示的m为2或3的化合物或这些化合物的混合物,在随后步骤中,水解反应可以平稳进行。

对每摩尔式(4)所示芳香或杂芳香甲基硫化物而言,所用的卤化剂的量为1.5至7摩尔,优选的是2至5摩尔。

5 所用的溶剂没有特别限制,并且上述反应甚至无溶剂时也能进行。可用溶剂的实例为烃,例如己烷、环己烷和庚烷,卤代烃例如二氯乙烷、二氯甲烷和氯仿,以及芳香烃例如苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯和三氯苯。所用溶剂的量没有特别限制,而通常是式(4)所示芳香或杂芳香甲基硫化物重量的0.1至10倍量。

10 尽管随不同的目的化合物,反应温度是可变的,卤化反应温度通常在约-20至100℃,优选的是约-5至60℃,反应温度太低妨碍反应进行,而反应温度太高引起副反应,从而导致产率降低。

生成的式(1)所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物可通过常规蒸馏或结晶予以分离。

15 为了获得预期的式(2)所示芳香或杂芳香硫醇,或者式(3)所示芳香或杂芳香二硫化物,卤化反应混合物本身不需分离式(1)所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物,即可用于下步的水解反应或水解反应后面的氧化反应。

换言之,本发明提供制备式(2)所示芳香或杂芳香硫醇的方法,此方法包括式(4)所示芳香或杂芳香甲基硫化物的卤化,生成式(1)所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物的步骤,及式(1)所示化合物的水解步骤(本申请的第四项发明)。

20 此外,本发明还提供制备式(3)所示芳香或杂芳香二硫化物的方法,该方法包括式(4)所示芳香或杂芳香甲基硫化物的卤化,生成式(1)所示芳香或杂芳香卤代甲基硫化物的步骤,随后的式(1)所示卤代甲基硫化物的水解步骤及水解产物的再氧化步骤(本申请的第五项发明)。

25 在这些方法中,通过将上述反应相结合,从式(4)所示芳香或杂芳香甲基硫化物,一锅煮高产率生成式(2)所示芳香或杂芳香硫醇或者式(3)所示芳香或杂芳香二硫化物。

30 本发明提供制备芳香或杂芳香硫醇或二硫化物的新方法,该化合物可用于各种用途例如药物组合物、农业组合物、功能材料或其类似物。本发明还提供制备芳香或杂芳香卤代甲基硫化物的方法,该化合物是制备上述硫醇或二硫化物的有用原料。按照本发明方法,最终产物可以简单地通过商业上可得到的芳香或杂芳香甲基硫化物的卤化、水解和氧化、高产率地予以制备。因此本发明的方法具有很高的经济和商业价值。

本发明最佳实施方案

本发明参考完全是未限定性的实例详述如下。

35 实例1

向装有搅拌器、温度计、冷凝管和气体导入管的1升、4颈烧瓶中,放置227.5

克 (1.00 摩尔) 4 - 氯苯基二氯甲基硫化物, 50 克水和 400g 甲醇。反应混合物加热至 70 °C, 经 5 小时使水解完全。反应完成后, 加入水分离油层, 然后蒸馏, 生成 136.5 克 4 - 氯苯硫酚。根据 4 - 氯苯基二氯甲基硫化物, 所得产率为 94.5 %。

5 实例 2 至 42

用下面表 1、2 和 3 所列芳香或杂芳香卤代甲基硫化物, 代替例 1 中所用化合物作为起始原料, 进行如例 1 中同样的操作, 产生相应的芳香或杂芳香硫醇。

实例 43

10 向装有搅拌器、温度计、冷凝器和气体导入管的 1 升, 4 颈烧瓶中, 放置 227.5 克 (1.00 摩尔) 4 - 氯苯基二氯甲基硫化物, 50 克水和 500 克甲醇。反应混合物加热至 70 °C, 经 5 小时使水解完全。反应完成后, 在 40 °C, 约 1 小时内滴加入 357 克 (1.05 摩尔) 10 % 过氧化氢水溶液。该混合物在此温度下搅拌 1 小时。将沉淀出来的晶体过滤, 得到 134.7 克 4,4' - 二氯二苯基二硫化物。根据 4 - 氯苯基二氯甲基硫化物, 所得产率为 93.9 %。

15 实例 44

除了用 2 - 氰基苯基二氯甲基硫化物代替 4 - 氯苯基二氯甲基硫化物作为芳香或杂芳香卤代甲基硫化物原料外, 进行例 43 中同样的操作, 得到 2,2' - 二氰基二苯基二硫化物, 根据 2 - 氰基二氯甲基硫化物, 所得产率为 92.1 %。

实例 45

20 除了用 4 - 溴苯基三氯甲基硫化物代替 4 - 氯苯基二氯甲基硫化物作为芳香或杂芳香卤代甲基硫化物原料外, 进行例 43 中同样操作, 得到 4,4' - 二溴二苯基二硫化物。根据 4 - 溴苯基三氯甲基硫化物, 所得产率为 90.3 %。

实例 46

25 向装有搅拌器、温度计、冷凝器和滴液漏斗的 1 升、4 颈烧瓶中, 放置 158.5 克 (1.00 摩尔) 4 - 氯茴香硫醚和 300 克一氯苯。往该混合物中在 5 °C, 通入氯气 (149.1 克, 2.1 摩尔) 约 2 小时。然后加入 50 克水和 500 克甲醇, 反应混合物加热至 70 °C 经 5 小时使水解完全。反应完成后, 加入水分离油层, 蒸去一氯苯。然后蒸馏, 得到 133.3 克 4 - 氯苯硫酚。根据 4 - 氯茴香醚, 所得产率为 92.2 %。

实例 47 至 70

30 除了用下面表 4 和表 5 中列举的芳香或杂芳香茴香硫醚代替例 46 中的化合物作为原料外, 进行例 46 中同样操作, 生成相应的芳香或杂芳香硫醇。

实例 71

35 向装有搅拌器、温度计、冷凝器和滴液漏斗的 1 升、4 颈烧瓶中, 放置 158.5 克 (1.00 摩尔) 4 - 氯茴香硫醚和 300 克一氯苯。往该混合物中在 5 °C, 经 2 小时通入氯气 (149.1 克, 2.1 摩尔)。然后加入 50 克水和 500 克甲醇, 反应混合物加热至 70 °C 经 5 小时使水解完全。反应完成后, 在 40 °C, 超过 1 小时滴加入 357

克 (1.05 摩尔) 10 % 过氧化氢水溶液。此反应混合物于同样温度搅拌 1 小时。将沉淀出的晶体过滤, 得到 132.0 克 4,4' - 二氯二苯基二硫化物。根据 4 - 氯茴香硫醚, 所得产率为 92.0 %

实例 72

- 5 除了用 2 - 氰基茴香硫醚代替 4 - 氯茴香硫醚作为芳香或杂芳香茴香硫醚原料外, 进行例 71 中同样的操作, 得到 2,2' - 二氰基二苯基二硫化物。根据 2 - 氰基茴香硫醚, 所得产率为 92.1 %。

实例 73

- 10 向装有搅拌器、温度计、冷凝器和滴液漏斗的 1 升、4 颈烧瓶中, 放置 158.5 克 (1.00 摩尔) 4 - 氯茴香硫醚和 300 克一氯苯。往该混合物中于 5 °C, 经 2 小时通入氯气 (149.1 克, 2.1 摩尔)。反应混合物水洗并用硫酸镁脱水, 然后蒸去一氯苯, 此后蒸馏, 得到 220.3 克 4 - 氯苯基二氯甲基硫化物。根据 4 - 氯茴香硫醚, 所得产率为 96.8 %

表 1

例	原料	反应产物	产率(%)
2	2 - 氯苯基二氯甲基硫化物	2 - 氯苯硫酚	93.8
3	2 - 氯苯基三氯甲基硫化物	2 - 氯苯硫酚	93.5
4	2,4 - 二氯苯基二氯甲基硫化物	2,4 - 二氯苯硫酚	94.7
5	2,5 - 二氯苯基二氯甲基硫化物	2,5 - 二氯苯硫酚	94.6
20 6	3,5 - 二氯苯基二氯甲基硫化物	3,5 - 二氯苯硫酚	93.1
7	2,6 - 二氯苯基二氯甲基硫化物	2,6 - 二氯苯硫酚	95.0
8	4 - 溴苯基二氯甲基硫化物	4 - 溴苯硫酚	93.3
9	4 - 溴苯基三氯甲基硫化物	4 - 溴苯硫酚	94.5
10	1,4 - 二(二氯甲基硫)苯	1,4 - 苯二硫酚	92.5
25 11	1,4 - 二(三氯甲基硫)苯	1,4 - 苯二硫酚	92.2
12	1,2 - 二(二氯甲基硫)苯	1,2 - 苯二硫酚	91.4
13	1,2 - 二(二氯甲基硫) - 4 - 丁基苯	4-丁基-1,2-苯二硫酚	91.8
14	4 - 氰基苯基二氯甲基硫化物	4 - 氰基苯硫酚	94.5
15	2 - 氰基苯基二氯甲基硫化物	2 - 氰基苯硫酚	94.6

表 2

例	原料	反应产物	产率(%)
5	16 2 - 氰基苯基三氯甲基硫化物	2 - 氰基苯硫酚	95.1
	17 4 - 甲基苯基二氯甲基硫化物	4 - 甲基苯硫酚	93.8
	18 4 - 羟基苯基二氯甲基硫化物	4 - 羟基苯硫酚	94.2
	19 4 - 乙酰基苯基二氯甲基硫化物	4 - 乙酰基苯硫酚	92.4
	20 4 - 硝基苯基二氯甲基硫化物	4 - 硝基苯硫酚	94.9
	21 2 - 氨基苯基二氯甲基硫化物	2 - 氨基苯硫酚	94.2
10	22 4 - (二氯甲基硫)苯甲酸	4 - 巯基苯甲酸	93.6
	23 4 - (三氯甲基硫)苯甲酸	4 - 巯基苯甲酸	94.2
	24 4 - 二氯甲基苯磺酸	4 - 巯基苯磺酸	91.5
	25 2 - 氰基 - 3 - 氯苯基二氯甲基硫化物	2 - 氰基-3-氯苯硫酚	93.5
	26 4 - 氨基甲酰基苯基二氯甲基硫化物	4-氨基甲酰基苯硫酚	94.1
15	27 4,4' - (二氯甲基硫)二苯基硫化物	4,4' - 硫代二苯硫醇	91.9
	28 4,4' - (三氯甲基硫)二苯基硫化物	4,4' - 硫代二苯硫酚	92.9
	29 4,4' - (二氯甲基硫)二苯基醚	4,4' - 氧代二苯硫酚	92.1

表 3

例	原料	反应产物	产率(%)
20	30 4 - (苯基硫)苯基二氯甲基硫化物	4 - (苯基硫)苯硫酚	95.2
	31 4 - (苯磺酰基)苯基二氯甲基硫化物	4 - (苯磺酰基)苯硫酚	92.9
	32 2 - 吡啶基二氯甲基硫化物	2 - 吡啶硫酚	93.1
25	33 2 - 吡啶基三氯甲基硫化物	2 - 吡啶硫酚	94.1
	34 4 - 吡啶基二氯甲基硫化物	4 - 吡啶硫酚	93.3
	35 2 - 噻吩基二氯甲基硫化物	2 - 巯基噻吩	92.1
	36 1 - 萘基二氯甲基硫化物	1 - 萘硫酚	94.5
	37 1 - 萘基三氯甲基硫化物	1 - 萘硫酚	95.2
30	38 2 - 萘基二氯甲基硫化物	2 - 萘硫酚	94.8
	39 2 - 吡嗪基二氯甲基硫化物	2 - 巯基吡嗪	93.6
	40 4 - 三唑基二氯甲基硫化物	4 - 巯基三唑	94.7
	41 2 - 噁唑基二氯甲基硫化物	2 - 巯基噁唑	92.8
35	42 4 - 异噻唑基二氯甲基硫化物	4 - 巯基异噻唑	93.1

表 4

例	原料	反应产物	产率(%)
5	47 2 - 氯茴香硫醚	2 - 氯苯硫酚	91.5
	48 2,4 - 二氯茴香硫醚	2,4 - 二氯苯硫酚	92.4
	49 2,5 - 二氯茴香硫醚	2,5 - 二氯苯硫酚	92.1
	50 3,5 - 二氯茴香硫醚	3,5 - 二氯苯硫酚	93.0
	51 2,6 - 二氯茴香硫醚	2,6 - 二氯苯硫酚	91.5
10	52 4 - 溴茴香硫醚	4 - 溴苯硫酚	92.5
	53 1,4 - (二甲基硫) 苯	1,4 - 苯二硫酚	90.0
	54 1,2 - (二甲基硫) 苯	1,2 - 苯二硫酚	89.5
	55 4 - 氰茴香硫醚	4 - 氰基苯硫酚	92.5
	56 2 - 氰茴香硫醚	2 - 氰基苯硫酚	92.4
15	57 4 - 羟基茴香硫醚	4 - 羟基苯硫酚	93.5
	58 4 - 乙酰基茴香硫醚	4 - 乙酰基苯硫酚	90.8
	59 4 - 硝基茴香硫醚	4 - 硝基苯硫酚	91.5

表 5

例	原料	反应产物	产率(%)
20	60 4 - (甲基硫) 苯甲酸	4 - 巯基苯甲酸	92.4
	61 4 - 甲基硫苯磺酸	4 - 巯基苯磺酸	89.2
	62 4 - 氨基甲酰基茴香硫醚	4 - 氨基甲酰基苯硫酚	89.8
	63 4,4' - (二甲基硫) 二苯基硫化物	4,4' - 硫代二苯硫酚	89.9
	64 4,4' - (二甲基硫) 二苯基醚	4,4' - 氧代二苯硫酚	90.4
25	65 4 - (苯基硫) 茴香硫醚	4 - (苯基硫) 苯硫酚	91.4
	66 4 - (苯磺酰基) 茴香硫醚	4 - (苯磺酰基) 苯硫酚	90.5
	67 2 - 吡啶基茴香硫醚	2 - 吡啶硫酚	92.5
	68 4 - 吡啶基茴香硫醚	4 - 吡啶硫酚	93.0
	69 2 - 噻吩基茴香硫醚	2 - 巯基噻吩	92.0
30	70 1 - 萘基茴香硫醚	1 - 萘硫酚	95.1