串联的铜、钯催化偶联-环化合成二芳胺基茆

蔡良珍 蔺卉 刘涛平 陶晓春*

(华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237)

摘要 发展了一种由串联的铜、钯金属催化偶联-环化合成二芳胺基茆类衍生物的新方法. 取代的碘苯与甲基和溴原子互为邻位的苯胺在铜催化下反应生成溴代甲基三苯胺, 然后与邻氯苯基硼酸在钯催化下发生 Suzuki 偶联反应, 最后在 NHC-Pd 催化下发生 C(sp³)-H 键活化-环化反应. 方便地合成了 2 位, 尤其是 3 位取代的二芳胺基茆类化合物, 且均获得了不错的收率. 所有化合物均通过了 ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS, IR, 紫外和荧光等手段的表征. 对其中两个具有代表性的二芳胺基茆的结构运用二维核磁共振技术进行了解析.

关键词 二芳胺基茆; C-H 活化; 铜催化; 钯催化

Synthesis of Diarylaminofluorenes through Tandem Copper and Palladium Catalyzed Coupling-Cyclizing Reactions

Cai, Liangzhen Lin, Hui Liu, Taoping Tao, Xiaochun*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A convenient method of tandem copper and palladium catalyzed coupling-cyclizing reactions has been developed for the preparation of diarylaminofluorenes. Methylbromotriphenylamines prepared by the copper-catalyzed reaction of substituted iodobenzenes and methylbromoanilines, coupled with chlorophenylboronic acid under palladium catalyst to obtain the chlorophenylmethyltriphenylamines (V). A series of diarylaminofluorenes can be generated in good yields through palladium-catalyzed activation of benzylic C(sp³)-H bond of compound V. It was found that the 2-diarylaminofluorenes or 3-diarylaminofluorenes could be efficiently got. These compounds were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS, IR and UV-vis.

Keywords diarylaminofluorene; C-H activation; copper-catalyzed; palladium-catalyzed

茆类化合物具有刚性平面的联苯结构, 能产生较宽的能带隙、较高的发光效率以及良好的光学与化学稳定性, 被广泛应用于有机薄膜场效应晶体管^[1]、光致变色材料^[2]、电致发光材料^[3,4]等领域, 尤其是茆类化合物作为蓝光材料引起人们的兴趣^[5].

经研究发现, 目前茆类光电材料存在长波发射以及较差的空穴注入能力^[6,7]的问题. 因此不断地对其结构进行修饰, 提高材料的光电性能, 是目前研究的重点^[8]. 将二芳胺基引入茆环结构中可以有效降低材料的电离势, 提高材料的空穴传输能力^[9]. 另一方面, 被应用于高效染料敏化太阳能电池(DSSCs)中的有机染料分子, 大多具有一个 π 共轭体作为连接给体基团(Donor)与受

体基团(Acceptor)的桥梁, 以此形成“D- π -A”的结构^[10-12]. Agostina 等^[14]发现, 在茆的 3,6 位引入二芳胺基给体基团(D), 它与 9 位的受体基团(A)能够通过中间的茆环(π 共轭体)有效地进行分子内电荷转移, 形成 D- π -A 结构以提高材料的光电转换效率. 但 3,6 位取代的二芳胺基茆类化合物合成难度非常大, 通常以 9,10-菲醌为原料, 首先在 3,6 位进行溴化, 然后在高锰酸钾的碱性条件下脱羧, 再利用 Wolff-Kishner-黄鸣龙反应或硼氢化物还原为溴代茆, 随后进行 Buchwald-Hartwig 胺化反应^[15,16], 反应总体收率较低, 且伴有副反应发生.

根据传统的方法, 以茆为原料, 通过溴化、硝化、酰化等手段在茆环上引入取代基进行结构修饰, 必然会

* E-mail: xctao@ecust.edu.cn

Received March 26, 2015; revised April 14, 2015; published online April 27, 2015.

Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20120074120008) and the Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials (Fudan University, No. 2012MCIMKF01).

高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20120074120008)和上海市分子催化和功能材料重点实验室(复旦大学, No. 201MCIMKF01)资助项目.

受到茚环亲电反应规律的限制, 取代基的位置被限定在茚环的 2 或 7 位上, 包括二芳胺基的引入亦是如此. 关于其他 3 或 6 位取代反应的报道非常少^[14]. 我们设想, 以取代碘苯和不同结构的溴代甲基苯胺为原料, 先合成具有二芳胺基的联苯类化合物, 再通过 C(sp³)—H 键活化-环化反应来构建茚环. 通过这种方法可以方便地、选择性地合成 2 位, 尤其是 3 位取代的茚类化合物(Scheme 1).

1 结果与讨论

1.1 二芳胺基茚类化合物的合成

1.1.1 铜催化 **III-A** 和 **III-B** 的合成

卤代芳烃与取代的苯胺反应生成三苯胺类化合物, 通常可以在铜或者钯金属催化下发生^[17]. 我们分别以 3-溴-4-甲基苯胺(**I-A**)和 3-甲基-4-溴苯胺(**I-B**)与碘苯(**II**)进行反应, 发现当用钯与膦配体组合催化时, 反应比较乱, 有所需要的三芳胺产物生成, 但也有其他副反应发生, 可能是含溴底物所引起的. 基于此, 我们也做了筛选, 发现当用铜金属作催化剂时, 碘化物活性要高于溴化物, 这样便可以抑制含溴底物所引起的副反应. 最终确定以 1,10-菲啰啉为配体, 以氯化亚铜为催化剂, 在氢氧化钾的存在下^[18], 甲苯中加热回流 24 h, 发生

Ullmann 反应, 选择性地得到含溴三苯胺类化合物 **III-A** 和 **III-B**, 分离产率可达到 80%以上, 见 Scheme 1.

1.1.2 钯催化 **V-A** 和 **V-B** 的合成

钯催化卤代芳烃与苯基硼酸发生 Suzuki 偶联有许许多多的反应体系^[19], 对于不同取代基的卤代芳烃与苯基硼酸除了正常的联苯类产物生成之外, 还会有一些副反应发生, 因此选择合适的反应体系是很重要的. 我们参考了 Tao 等^[20]以异丙醇为溶剂、K₂CO₃ 为碱的反应体系, 以 PdCl₂(PPh₃)₂ 代替 PdCl₂ 为催化剂, 用溴代甲基三苯胺(**III**)与邻氯苯硼酸(**IV**)反应, 高收率、高选择性地得到了含氯苯基取代的三苯胺类化合物 **V-A** 和 **V-B**, 见 Scheme 1 和表 1, ¹H NMR、¹³C NMR 和 HRMS 均证明了这些化合物结构的正确性.

1.1.3 钯催化 C(sp³)—H 键活化-环化合成 **VI-A** 和 **VI-B**

过渡金属催化活化 C—H 键构建碳碳键能有效提高合成效率, 减少废料的产生, 因此引起人们的注意. 目前的研究主要集中在芳环 C(sp²)—H 键的活化反应^[21,22]. 对于更具挑战性的 C(sp³)—H 键的活化反应研究较少. Hu 和 Liu 等^[23,24]使用 Pd(OAc)₂ 与大位阻的膦配体组合, 催化活化 2-甲基-2'-氯代联苯中的苄位碳氢键构建茚环.

图式 1 二芳胺基茚的合成路线
Scheme 1 Synthetic routes of diarylaminoindenes

表 1 化合物 V-A、V-B 的合成^a

Table 1 Synthesis of V-A and V-B

Entry	R ¹	R ²	产物	产率 ^b /%
1	H	H	V-Aa	94.1
2	H	CH ₃	V-Ab	96.5
3	CH ₃	H	V-Ac	92.7
4	CH ₃	CH ₃	V-Ad	96.1
5	H	H	V-Ba	96.5
6	H	CH ₃	V-Bb	92.6
7	CH ₃	H	V-Bc	94.4
8	CH ₃	CH ₃	V-Bd	93.7

^a Reaction conditions: **III-A/III-B** (1.0 mmol), **IV** (1.2 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.01 mmol), K₂CO₃ (2.0 mmol) were mixed in 3 mL of refluxing isopropanol for 6 h under nitrogen; ^b Isolated yield.

我们首先试验了这类体系, 但反应情况并不理想, 推测可能是三芳胺的存在不利于三价磷配体的作用. 氮杂环卡宾(NHC)是近十几年发展起来的一类新型的过渡金属配体, 既具有磷配体的作用, 又有不同于磷配体的一些特性^[25~27]. 它通常以易得到的、稳定的咪唑鎓盐来使用, 反应时在碱的作用下当场生产氮杂环卡宾与金属配位而起作用. Wu 等^[28]报道用醋酸钯与 1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑鎓盐(IPr•HCl)组合催化 2-卤代-2'-甲基联苯类化合物发生 C—H 键活化并合环得到茚类化合物. 我们选用这个催化体系, 在碱的存在下, 在 *N*-甲基吡咯烷酮中, 化合物 V-A 或 V-B 发生 C—H 键活化环化反应, 分别得到 3-二芳胺基茚(VI-A)与 2-二芳胺基茚(VI-B), 分离产率可达到 80%左右(见 Scheme 1 与表 2). 该步反应的可能机理^[29]见 Scheme 2. 首先 Pd⁰ 与化合物 V 的 C—Cl 键进行氧化加成生成中间体 1; 然后 CO₃²⁻ 取代 Cl 与 Pd 配位生成中间体 2, 并攫取苄位碳上的一个质子, 形成六元钯杂环中间体 3; 最后碱解离、还原消除得

到产物 VI, Pd⁰ 进入催化循环.

表 2 VI-A/VI-B 的合成^a

Table 2 Synthesis of VI-A and VI-B

Entry	R ¹	R ²	产物	产率 ^b /%
1	H	H	VI-Aa	83.4
2	H	CH ₃	VI-Ab	84.5
3	CH ₃	H	VI-Ac	82.9
4	CH ₃	CH ₃	VI-Ad	78.6
5	H	H	VI-Ba	80.7
6	H	CH ₃	VI-Bb	82.2
7	CH ₃	H	VI-Bc	83.2
8	CH ₃	CH ₃	VI-Bd	81.7

^a Reaction conditions: **V-A/V-B** (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (0.04 mmol), IPr•HCl (0.08 mmol) and K₂CO₃ (1.0 mmol) were mixed in 3 mL of NMP at 150 °C for 8 h under nitrogen; ^b Isolated yield.

1.2 产物 VI 核磁共振的结构鉴定

从这两系列化合物的 ¹H NMR (CDCl₃ 为溶剂)结果来看, 特征峰为 9 号位上亚甲基氢, VI-A 系列的化学位移在 δ 3.81~3.88, VI-B 系列在稍高场: δ 3.74~3.79; 而 ¹³C NMR (CDCl₃ 为溶剂)的结果正相反, VI-A 系列亚甲基的碳在 δ 36.26~36.50, VI-B 系列在稍低场: δ 36.65~36.92. 为了进一步确定结构, 我们以 VI-Aa 和 VI-Ba 分别作为这两类二芳胺基茚的例子, 运用 ¹H-¹H NOESY 和 ¹H-¹H COSY 等二维核磁共振技术对其进行解析, 以鉴别这两类化合物的结构差异, 见图 1 和图 2. 需要说明的是, 以 CDCl₃ 为溶剂测试样品时, VI-Aa 芳环区每个质子的化学位移均能分辨; 而 VI-Ba 峰型严重重叠, 将 VI-Ba 换用 C₆D₆ 为溶剂后测试情况有所好转, 但化学位移整体向高场移动.

图式 2 钯催化环化反应的可能机理

Scheme 2 Probable mechanism of palladium catalyzed cyclizing reaction

图1 化合物 VI-Aa 和 VI-Ba 的 ^1H - ^1H 二维 COSY 谱(低场部分)
Figure 1 ^1H - ^1H COSY spectra of VI-Aa and VI-Ba (low field)

图2 化合物 VI-Aa 和 VI-Ba 的 ^1H - ^1H 二维 NOESY 谱(低场部分)
Figure 2 ^1H - ^1H NOESY spectra of VI-Aa and VI-Ba (Low field)

对照 VI-Aa 的结构式与 ^1H - ^1H COSY 谱图, 可以判断 δ 7.55 处, J 值为 1.6 Hz(间位小裂分)的 d 峰为 H(4)的峰. 由此可以确定与之间位相关的 H(2)为 δ 7.05 处的 dd 峰($J=8.0, 1.6$ Hz), 与 H(2)邻位的 H(1)为 δ 7.44 处的 d 峰. 从 VI-Aa 的 ^1H - ^1H NOESY 谱图可以发现, 亚甲基 H(9)不仅与 H(1)相关, 也与 H(8)相关; H(4)与 δ 7.63 处的 H(5)相关. 可以清楚地分辨出 VI-Aa 茚环上的质子.

对照 VI-Ba 的结构式与 ^1H - ^1H COSY 和 ^1H - ^1H NOESY 谱图可以判断, δ 7.18 处 J 值为 1.6 Hz 的 d 峰为 H(1)的峰, 与之间位相关的 H(3)特征峰未找到, 可能包在了 δ 7.16 处的溶剂(C_6D_6)残留峰里, 而该处与 δ 7.44 处的 H(4)有相关峰也证实了这一点. δ 7.44 处的 H(4)与 δ 7.52 在 COSY 中没有相关峰, 但却有 NOESY 的相关峰, 这说明 δ 7.52 处是 H(5)的峰, 同样亚甲基 H(9)不仅与 H(1)相关也与 H(8)相关. 通过以上解析, 可以把 VI-Aa 与 VI-Ba 茚环上的各个 H 进行归属(表 3).

表3 化合物 VI-Aa 与 VI-Ba 的 ^1H NMR 核磁共振数据(δ)^a
Table 3 Data of ^1H NMR (δ) of VI-Aa/VI-Ba

No.	(CDCl_3)	(C_6D_6)
H(1)	7.44, d	7.18, d
H(2)	7.05, dd	—
H(3)	—	7.14 左右, 包在溶剂峰里
H(4)	7.55, d	7.44, d
H(5)	7.63, d	7.52, d
H(6)	7.32, t	7.19, t
H(7)	7.29, t	7.09, t
H(8)	7.52, d	7.20, d
H(9)	3.88, s	3.35, s

1.3 产物 VI 的红外光谱

对 **VI-A** 和 **VI-B** 系列化合物进行了红外光谱测试. 由表 4 我们可以看到芳环上的 $\text{C}=\text{H}$ 的伸缩振动频率在 $3016\sim 3034\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动频率在 $1585\sim 1607\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动频率在 $1308\sim 1319\text{ cm}^{-1}$. 无论 **VI-A** 系列还是 **VI-B** 系列, 当二苯胺基上的氢原子被甲基取代时, 由于甲基的推电子作用, 使得整个分子共轭体系电子云密度增加, $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动频率向高频方向移动; $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动频率也稍向高频方向移动.

表 4 产物 **VI-A/VI-B** 的红外光谱
Table 4 IR spectral data of **VI-A/VI-B**

化合物	IR ν/cm^{-1}		
	$\text{C}=\text{H}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{N}$
VI-Aa	3025	1587	1308
VI-Ab	3030	1588	1310
VI-Ac	3020	1606	1313
VI-Ad	3025	1607	1317
VI-Ba	3034	1585	1313
VI-Bb	3030	1590	1310
VI-Bc	3020	1606	1319
VI-Bd	3016	1606	1316

1.4 产物 VI 的紫外吸收光谱

图 3 为 **VI-A** 与 **VI-B** 系列化合物在 CH_2Cl_2 溶液中的紫外-可见吸收光谱, 其最大吸收峰在 $301\sim 333\text{ nm}$. 相对于 **VI-A** 系列目标产物来说, **VI-B** 系列目标产物由于分子的四个苯环结构均处于共轭状态, 增加了分子的共轭范围, 使得 **VI-B** 系列的目标化合物紫外吸收波长红移至 330 nm 左右. 此外, 我们可以明显观察 **VI-A** 系列目标产物的最大吸收峰在 305 nm 左右. 而 **VI-B** 系列目标产物的紫外吸收峰明显变宽. 这主要是因为 **VI-B** 系列目标产物共轭面积大于 **VI-A** 系列, 其 HOMO 和 LUMO 的轨道重叠更多, 使得 HOMO $\rightarrow$ LUMO 之间的电子跃迁更为容易, 导致峰型变宽.

1.5 产物 VI 的荧光光谱

VI-A 和 **VI-B** 系列化合物的荧光光谱测试显示, 其荧光发射波长 λ_{em} 在 $387\sim 415\text{ nm}$ (表 5), 并都有一定的 Stokes 位移. 实验所测得的荧光发射光谱与相应的紫外可见光吸收光谱一一对应.

2 结论

利用不同金属及配体催化活性和 I、Br、Cl 三个卤素原子反应活性的差异, 通过串联的铜、钯金属催化的三步反应得到了 4 个 2 位取代的二芳胺基苻和 4 个 3 位取代的二芳胺基苻. 这些化合物的结构均通过了 ^1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS 和 IR 等手段的表征. 对其中

图 3 产物 **VI-A** 和 **VI-B** 在二氯甲烷溶液中的紫外吸收光谱 ($2.5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, r.t.)

Figure 3 UV-vis spectra of compound **VI-A** and **VI-B** in CH_2Cl_2 ($2.5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, r.t.)

表 5 产物 **VI-A/VI-B** 的荧光光谱
Table 5 Fluorescence properties of **VI-A/VI-B**

Entry	Compd.	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{flu}}/\text{nm}$	Stoke shift/ cm^{-1}
1	VI-Aa	301	387	1.16×10^5
2	VI-Ab	306	415	0.92×10^5
3	VI-Ac	305	389	1.19×10^5
4	VI-Ad	303	410	0.94×10^5
5	VI-Ba	327	389	1.61×10^5
6	VI-Bb	323	406	1.21×10^5
7	VI-Bc	332	387	1.82×10^5
8	VI-Bd	313	403	1.11×10^5

两个具有代表性的二芳胺基苻的结构运用二维核磁共振技术进行了解析. 然后对这一系列化合物进行了光谱性能的测试, 发现 **VI-B** 系列产物较 **VI-A** 系列产物, 具有更长的紫外吸收波长($311\sim 333\text{ nm}$). 这些数据可为进一步开发二芳胺基苻类发光材料作参考.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点仪: 上海精科仪器有限公司 SGW X-4 显微熔点仪, 温度计未校正; 核磁共振仪: 瑞士 BRUKER 公司 AVANCE III (400 MHz) 型核磁共振仪, 美国 AVANCE 公司 AVANCE DMX (500 MHz) 核磁共振仪, 美国 Vairan 公司 700 MHz premium shielded 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 高分辨质谱仪: Bruker Daltonics micrOTOF II; 红外光谱仪: Nicolet 6700 型; 紫外光谱仪: Shimadzu UV-2450; 荧光光谱仪: Cary Eclipse (varian), 激光器: 天津市东港科技发展有限公司 GY-10. 所有试剂均为分析纯, 使用之前未经进一步纯化.

3.2 实验方法

3.2.1 III-A 和 III-B 系列化合物的合成

以 3-溴-4-甲基三苯胺(III-Aa)^[30]为例: 在一个 50 mL Schlenk 瓶中, 在氮气保护下, 依次加入 3-溴-4-甲基三苯胺 558 mg (3 mmol)、碘苯 1.53 g (7.5 mmol)、甲苯 5 mL、1,10-菲罗啉 119 mg (0.6 mmol)、氯化亚铜 59 mg (0.6 mmol)、氢氧化钾 1.4 g (24 mmol). 搅拌回流反应 24 h, 冷却反应液, 回收甲苯, 硅胶柱层析分离得到 827 mg 白色固体 III-Aa, 产率 81.8%. m.p. 112~114 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.35 (s, 3H), 6.93 (dd, J =8.0, 2.0 Hz, 1H), 7.00~7.10 (m, 7H), 7.22~7.27 (m, 5H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 22.98, 117.71, 123.00, 124.28, 126.06, 129.32, 132.85, 138.66, 147.16, 147.55.

4,4'-二甲基-3"-溴-4"-甲基三苯胺(III-Ab)^[31]: 白色固体, 产率 81.1%. m.p. 115~118 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.31 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 6.86 (dd, J =8.0, 2.2 Hz, 1H), 6.96 (d, J =8.2 Hz, 4H), 7.02~7.05 (m, 1H), 7.06 (d, J =8.2 Hz, 4H), 7.21 (d, J =2.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 20.80, 22.96, 116.51, 121.76, 124.47, 124.76, 129.88, 132.55, 132.59, 138.31, 145.02, 147.46.

3-甲基-4-溴三苯胺(III-Ba)^[32]: 白色固体, 产率 83.7%. m.p. 135~138 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.28 (s, 3H), 6.76 (dd, J =8.6, 2.6 Hz, 1H), 6.95 (d, J =2.6 Hz, 1H), 7.00~7.07 (m, 6H), 7.22~7.27 (m, 4H), 7.35 (d, J =8.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 22.12, 122.98, 123.01, 124.14, 125.04, 127.52, 129.31, 131.02, 131.90, 146.83, 147.47.

4,4'-二甲基-3"-甲基-4"-溴三苯胺(III-Bb)^[33]: 白色固体, 产率 80.3%. m.p. 128~131 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.27 (s, 3H), 2.31 (s, 6H), 6.71 (dd, J =8.6, 2.8 Hz, 1H), 6.91 (d, J =2.8 Hz, 1H), 6.96 (d, J =8.0 Hz, 4H), 7.06 (d, J =8.0 Hz, 4H), 7.31 (d, J =8.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 20.81, 22.06, 121.87, 124.43, 125.00, 126.30, 129.96, 130.82, 130.87, 132.67, 145.08, 147.32.

3.2.2 化合物 V-A 和 V-B 的合成

以 3-(2-氯苯基)-4-甲基三苯胺(V-Aa)为例: 在一个 25 mL Schlenk 瓶中, 在氮气保护下, 依次加入异丙醇 5 mL、二氯二(三苯基膦)钯 14 mg (0.02 mmol)、碳酸钾 553 mg (4 mmol), 室温下搅拌 5 min. 再加入邻氯苯硼酸 375 mg (2.4 mmol)、*N,N*-二苯基-4-甲基-3-溴苯胺 676 mg (2 mmol), 反应物加热回流 6 h 后停止. 冷却反应液, 水泵减压除去溶剂. 将残余物拌硅胶, 硅胶柱层析分离, 得到 694 mg 白色粉末状固体 V-Aa, 产率 94.1%. m.p.

133~136 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 300 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.09 (s, 3H), 6.94~7.05 (m, 4H), 7.11~7.18 (m, 5H), 7.21~7.24 (m, 7H), 7.42~7.44 (m, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 19.10, 122.39, 123.83, 124.04, 125.73, 126.46, 128.51, 129.12, 129.39, 130.63, 130.76, 130.93, 133.37, 140.18, 140.27, 145.26, 147.89; IR (KBr) ν : 3022, 2921, 1585, 1491, 1471, 1333, 1266, 751, 696; HRMS calcd for C₂₅H₂₀³⁵ClN (M⁺+H) 370.1363, found 370.1365.

3-(2-氯-4-甲基苯基)-4-甲基三苯胺(V-Ab): 白色粉末状固体, 产率 96.5%. m.p. 127~130 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 300 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.08 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 6.91 (d, J =2.4 Hz, 1H), 6.94~7.02 (m, 3H), 7.05~7.16 (m, 7H), 7.20~7.23 (m, 5H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 19.15, 20.83, 122.30, 123.75, 123.80, 125.85, 127.25, 129.07, 129.75, 130.51, 130.58, 130.85, 132.89, 137.14, 138.60, 140.08, 145.11, 147.80; IR (KBr) ν : 3028, 2918, 1585, 1487, 1333, 1269, 1070, 822, 753, 694; HRMS calcd for C₂₆H₂₂³⁵ClN 383.1441, found 383.1444.

4,4'-二甲基-3"-(2-氯苯基)-4"-甲基三苯胺(V-Ac): 白色粉末状固体, 产率 92.7%. m.p. 139~142 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 302 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.08 (s, 3H), 2.31 (s, 6H), 6.90~6.92 (m, 1H), 6.97~6.07 (m, 9H), 7.12~7.15 (m, 1H), 7.21~7.28 (m, 3H), 7.41~7.44 (m, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 19.01, 20.73, 122.89, 124.11, 124.53, 126.42, 128.42, 129.34, 129.76, 129.93, 130.42, 130.97, 131.95, 133.40, 139.98, 140.46, 145.53, 145.69; IR (KBr) ν : 3023, 2915, 1604, 1506, 1470, 1324, 1276, 1032, 813, 744; HRMS calcd for C₂₇H₂₄³⁵ClN (M⁺+H) 398.1676, found 398.1659.

4,4'-二甲基-3"-(2-氯-4-甲基苯基)-4"-甲基三苯胺(V-Ad): 白色粉末状固体, 产率 96.1%. m.p. 137~140 °C; UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 300 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.05 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 6.85 (d, J =2.0 Hz, 1H), 6.95 (dd, J =8.4, 2.2 Hz, 1H), 6.98~7.04 (m, 7H), 7.05~7.11 (m, 4H), 7.23 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 19.08, 20.75, 20.84, 122.63, 124.05, 124.62, 127.22, 129.71, 129.78, 130.30, 130.62, 131.86, 132.92, 137.34, 138.49, 139.88, 145.43, 145.56; IR (KBr) ν : 3022, 2919, 1603, 1505, 1481, 1324, 1270, 818; HRMS calcd for C₂₈H₂₆³⁵ClN 411.1754, found 411.1755.

3-甲基-4-(2-氯苯基)三苯胺(V-Ba): 白色粉末状固体, 产率 96.5%. m.p. 137~139 °C; UV-vis (CH₂Cl₂)

$\lambda_{\max}$: 302 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.03 (s, 3H), 6.92~6.95 (m, 1H), 6.98~7.05 (m, 4H), 7.15 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.25~7.31 (m, 7H), 7.45~7.48 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.92, 120.66, 122.79, 124.50, 126.53, 126.51, 128.38, 129.22, 129.37, 130.22, 131.43, 133.68, 133.77, 137.18, 140.48, 147.27, 147.83; IR (KBr) ν : 3032, 2920, 1590, 1493, 1465, 1332, 1270, 752, 694; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{20}^{35}\text{ClN}$ ($\text{M}^+ + \text{H}$) 370.1363, found 370.1351.

3-甲基-4-(2-氯-4-甲基苯基)三苯胺(**V-Bb**): 白色粉末状固体, 产率 92.6%. m.p. 142~146 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$: 300 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.02 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 6.90~7.02 (m, 5H), 7.05~7.16 (m, 6H), 7.25~7.28 (m, 5H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.95, 20.86, 120.67, 122.70, 124.41, 124.53, 127.34, 129.19, 129.79, 130.38, 131.10, 133.32, 133.63, 137.31, 137.36, 138.47, 147.08, 147.80; IR (KBr) ν : 3026, 2920, 1590, 1491, 1481, 1318, 1270, 1068, 813, 753, 696; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}^{35}\text{ClN}$ 383.1441, found 383.1444.

4,4'-二甲基-3"-甲基-4"-(2-氯苯基)三苯胺(**V-Bc**): 白色粉末状固体, 产率 94.4%. m.p. 136~138 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$: 300 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.00 (s, 3H), 2.32 (s, 6H), 6.86 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.92~6.97 (m, 2H), 7.03~7.09 (m, 8H), 7.25~7.30 (m, 3H), 7.43~7.46 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.94, 20.82, 119.28, 123.08, 124.79, 126.46, 128.27, 129.31, 129.85, 130.03, 131.48, 132.41, 132.59, 133.78, 136.91, 140.56, 145.31, 147.63; IR (KBr) ν : 3022, 2915, 1603, 1506, 1467, 1324, 1269, 813, 753; HRMS calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}^{35}\text{ClN}$ 397.1597, found 397.1595.

4,4'-二甲基-3"-甲基-4"-(2-氯-4-甲基苯基)三苯胺(**V-Bd**): 白色粉末状固体, 产率 93.7%. m.p. 161~164 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$: 304 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.00 (s, 3H), 2.32 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 6.85 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.91~6.95 (m, 2H), 7.02~7.09 (m, 9H), 7.12 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.27 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.99, 20.83, 20.87, 119.30, 123.10, 124.73, 127.31, 129.74, 129.83, 130.02, 131.18, 132.35, 133.36, 137.06, 137.45, 138.35, 145.30, 147.45; IR (KBr) ν : 3022, 2919, 1603, 1505, 1481, 1324, 1270, 818; HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{26}^{35}\text{ClN}$ 411.1754, found 411.1757.

3.2.3 化合物 **VI-A** 和 **VI-B** 的合成

以3-二苯胺基苄(**VI-Aa**)的制备为例: 在一个25 mL Schlenk 瓶中, 在氮气保护下, 依次加入中间产物 **V-Aa** 554 mg (1.5 mmol)、醋酸钨 13.5 mg (0.06 mmol)、1,3-

双(2,6-二异丙基苯基)咪唑鎓氯盐 50.9 mg (0.12 mmol)、碳酸钾 207 mg (1.5 mmol)和 *N*-甲基吡咯烷酮 3 mL. 反应物在 150 °C 下反应 8 h 后停止. 冷却反应液, 向反应体系中加入 10 mL 水, 并用乙酸乙酯(5 mL $\times$ 3)萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥后, 回收溶剂. 用硅胶柱层析分离, 得到 417 mg 亮黄色固体 **VI-Aa**, 产率 83.4%. m.p. 130~134 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$: 301 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.88 (s, 2H), 7.00 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.05 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 1H), 7.12 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.29 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.32 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J=7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 36.50, 116.74, 120.04, 122.32, 123.70, 124.23, 125.01, 125.69, 126.66, 126.82, 129.18, 138.24, 141.42, 143.03, 143.87, 146.98, 148.20; IR (KBr) ν : 3025, 2920, 1587, 1489, 1446, 1308, 1280, 751, 694; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}$ 333.1517 found 333.1518.

3-二苯胺基-7-甲基苄(**VI-Ab**): 亮黄色固体, 产率 84.5%. m.p. 138~142 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$: 306 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.42 (s, 3H), 3.83 (s, 2H), 6.97~7.03 (m, 4H), 7.11~7.13 (m, 4H), 7.25 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.35 (s, 1H), 7.40 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.50~7.53 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 21.60, 36.30, 116.57, 119.72, 122.20, 123.61, 123.75, 125.59, 125.70, 127.48, 129.13, 136.65, 138.10, 138.73, 143.07, 144.09, 146.82, 148.17; IR (KBr) ν : 3030, 2916, 1588, 1487, 1310, 1273, 812, 752, 696; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}$ 347.1674, found 347.1673.

3-二(4-甲基苯)胺基苄(**VI-Ac**): 黄色固体, 产率 82.9%. m.p. 159~161 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$: 305 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.32 (s, 6H), 3.85 (s, 2H), 6.98~7.07 (m, 9H), 7.26~7.31 (m, 2H), 7.38 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.50~7.53 (m, 2H), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 20.76, 36.41, 115.63, 119.99, 123.24, 123.90, 124.97, 125.48, 126.58, 126.68, 129.78, 131.84, 137.31, 141.50, 142.78, 143.90, 145.82, 147.38; IR (KBr) ν : 3020, 2918, 1606, 1507, 1484, 1448, 1313, 1273, 815; HRMS calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}$ 361.1830, found 361.1831.

3-二(4-甲基苯)胺基-7-甲基苄(**VI-Ad**): 亮黄色固体, 产率 78.6%. m.p. 139~141 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$: 303 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.32 (s, 6H), 2.41 (s, 3H), 3.81 (s, 2H), 7.00~7.07 (m, 8H), 7.17 (s, 2H), 7.33~7.37 (m, 2H), 7.46 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J=7.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 20.76, 21.60, 36.26, 115.41, 119.69, 123.87, 124.05, 125.39,

125.68, 127.42, 129.75, 131.74, 136.52, 137.20, 138.88, 142.87, 144.15, 145.86, 147.29; IR (KBr) ν : 3025, 2919, 1607, 1507, 1485, 1317, 1268, 812; HRMS calcd for $C_{28}H_{25}N$ 375.1987, found 375.1988.

2-二苯胺基苄(VI-Ba)^[34]: 淡黄色固体, 产率 80.7%. m.p. 150~154 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 3.77 (s, 2H), 6.95~7.15 (m, 8H), 7.29~7.53 (m, 7H), 7.62~7.69 (m, 2H); 1H NMR (C_6D_6 , 700 Hz) δ : 3.35 (s, 2H), 6.83 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.05 (t, $J=7.0$ Hz, 4H), 7.09 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.14 (t, $J=7.0$ Hz, 4H), 7.13~7.16 (m, 1H), 7.18 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 7.19 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J=7.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 36.92, 119.38, 120.46, 121.31, 122.59, 123.58, 124.09, 124.33, 124.93, 126.02, 126.80, 129.25, 136.92, 141.54, 143.14, 144.67, 146.98, 148.12.

2-二苯胺基-7-甲基苄(VI-Bb): 淡黄色固体, 产率 82.2%. m.p. 144~147 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 323 nm; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.42 (s, 3H), 3.77 (s, 2H), 7.00 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J=7.6$ Hz, 5H), 7.16 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J=8.0$ Hz, 5H), 7.32 (s, 1H), 7.60 (t, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 21.56, 36.67, 119.04, 120.05, 121.42, 122.37, 123.61, 123.87, 125.63, 127.55, 129.15, 135.77, 137.05, 138.81, 143.35, 144.42, 146.41, 148.08; IR (KBr) ν : 3030, 2919, 1590, 1492, 1471, 1310, 1278, 809, 748, 694; HRMS calcd for $C_{26}H_{21}N$ 347.1674, found 347.1676.

2-二(4-甲基苯基)胺基苄(VI-Bc)^[35]: 淡黄色固体, 产率 83.2%. m.p. 122~126 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.33 (s, 6H), 3.79 (s, 2H), 7.00~7.09 (m, 10H), 7.21~7.25 (m, 1H), 7.34 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=7.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 20.79, 36.80, 119.13, 119.99, 120.23, 122.33, 124.25, 124.54, 124.81, 125.69, 126.66, 129.80, 132.09, 135.90, 141.57, 142.93, 144.46, 145.60, 147.33.

2-(4-甲基苯基)胺基-7-甲基苄(VI-Bd)^[36]: 淡黄色固体, 产率 81.7%. m.p. 139~142 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 2.31 (s, 6H), 2.41 (s, 3H), 3.74 (s, 2H), 6.99~7.05 (m, 9H), 7.06 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 7.13~7.22 (m, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.56 (d, $J=7.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 20.78, 21.57, 36.65, 118.88, 119.89, 120.24, 122.46, 124.13, 124.48, 125.59, 127.48, 129.76, 131.95, 135.47, 138.93, 143.23, 144.29, 145.67, 146.87.

3.2.4 UV-vis 吸收光谱测定

UV-vis 吸收光谱采用 Shimadzu UV-2450 测定, 记录波长范围为 300~600 nm, 以 CH_2Cl_2 为溶剂, CH_2Cl_2 纯溶剂为基线, 高速扫描.

辅助材料(Supporting Information) 目标产物和中间体化合物的 1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B. C.; Van Patten, P. G.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778.
- [2] Ahmed, S. A. M.; Al-Raqa, S. Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 173.
- [3] Higashijima, S.; Inoue, Y.; Miura, H.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Yoshida, T.; Matsui, M. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2721.
- [4] Wu, Y.; Zhu, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453.
- [5] Pei, J.; Liu, X. L.; Huang, W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 323.
- [6] Chen, X.; Tseng, H. E.; Liao, J.-L.; Chen, S.-A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17496.
- [7] Becker, K.; Lupton, J. M.; Feldmann, J.; Nehls, B. S.; Galbrecht, F.; Gao, D. Q.; Scherf, U. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 364.
- [8] Lin, Y.; Chen, Y.; Gu, H. L.; Pan, Z.; Chen, J.-N. *J. Funct. Polym.* **2012**, *25*, 79 (in Chinese). (林楹, 陈戢, 顾慧丽, 潘喆, 陈军能, 功能高分子学报, **2012**, *25*, 79.)
- [9] Jiao, S.-B.; Liao, Y.; Xu, X.-J.; Wang, L.-P.; Yu, G.; Wang, L.-M.; Su, Z.-M.; Ye, S.-H.; Liu, Y.-Q. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2335.
- [10] Hao, Y.; Yang, X.-C.; Zhou, M.-Z.; Cong, J.-Y.; Wang, X.-N.; Hagfeldt, A.; Sun, L.-C. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1601.
- [11] Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1291.
- [12] Cai, N.; Wang, Y.-L.; Xu, M.-F.; Fan, Y.; Li, R.-Z.; Zhang, M.; Wang, P. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1846.
- [13] Scrascia, A.; Marco, L. D.; Laricchia, S.; Picca, R. A.; Carlucci, C.; Fabiano, E.; Capodilupo, A. L.; Sala, F. D.; Gigli, G.; Ciccarella, G. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11909.
- [14] Capodilupo, L. A.; Marco, L. D.; Fabiano, E.; Giannuzzi, R.; Scrascia, A.; Carlucci, C.; Corrente, G. A.; Cipolla, M. P.; Gigli, G.; Ciccarella, G. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 14181.
- [15] Kobin, B.; Grubert, L.; Blumstengel, S.; Henneberger, F.; Hecht, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4383.
- [16] Song, Y.; Xu, W.; Zhu, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4894.
- [17] Liu, T.-P.; Sun, J.; Li, R.; Tao, X.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1799 (in Chinese). (刘涛平, 孙杰, 李瑞, 陶晓春, 有机化学, **2011**, *31*, 1799.)
- [18] Kelkar, A.; Patil, M.; Chaudhari, R. V. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7143.
- [19] Tsuji, J. *Palladium Reagents and Catalysts*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2004**, p. 289.
- [20] Tao, X.-C.; Zhang, Y.-P.; He, T.-X.; Shen, D. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1326.
- [21] Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196.
- [22] Kakiuchi, F.; Chatani, N. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077.
- [23] Hu, Q.-S. *Synlett* **2007**, 1331.
- [24] Liu, T.-P.; Xing, C.-H.; Hu, Q.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2909.

- [25] Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [26] Selvakumar, A.; Zapf, A.; Beller, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3031.
- [27] Yang, C.; Lee, H. M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1511.
- [28] Hsiao, C.-C.; Lin, Y.-K.; Liu, C.-J.; Wu, T.-C.; Wu, Y.-T. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3267.
- [29] Chaumontet, M.; Piccardi, R.; Audic, N.; Hitce, J.; Peglion, J.-L.; Clot, E.; Baudoin, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15157.
- [30] Qiu, Y.; Li, Y.-K.; Dong, H.; Duan, L.; Gao, Y.-D. *CN 1931803*, **2006** [*Chem. Abstr.* **2007**, *146*, 430917].
- [31] Kang, J.-S.; Park, J. H.; Jun, S. W.; Shin, Y.-J.; Chang, Y.-M.; Yang, N.-C.; Park, J.-K.; Lee, S. *WO 2014021572*, **2014** [*Chem. Abstr.* **2014**, *160*, 319895].
- [32] Li, X.-L.; Wu, W.; Fan, X.-H.; Yang, L.-M. *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 12091.
- [33] Kang, J.-S.; Park, J. H.; Jun, S. W.; Shin, Y.-J.; Chang, Y.-M.; Yang, N.-C.; Park, J.-K.; Lee, S. *WO 2014073791*, **2014** [*Chem. Abstr.* **2014**, *160*, 714102].
- [34] Wang, M.; Nalla, V.; Jeon, S.; Mamidala, V.; Ji, W.; Tan, L.-S.; Cooper, T.; Chiang, L.-Y. *J. Phys. Chem. C Nanomater Interfaces* **2011**, *115*, 18552.
- [35] Ishida, T.; Mochizuki, F.; Yabuki, S.; Sawashita, Y.; Kurachi, M. *JP 2005338446*, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, *144*, 14117].
- [36] Senoo, A.; Yashiro, R.; Kikuchi, N.; Kanamaru, T. *JP 03061952*, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 170924].

(Zhao, X.)