铁(III)催化亚胺和邻苯二胺的有氧氧化合成苯并咪唑的研究

赵丹丹 虞家涛 王鹏程 陆明*

(南京理工大学化工学院 江苏 南京 210094)

摘要 详细探究了铁催化氧化亚胺和邻苯二胺生成苯并咪唑的合成反应. 该反应过程可分为三步: 第一步是亚胺和邻苯二胺氧化缩合生成席夫碱, 第二步是席夫碱与邻苯二胺上另一氨基亲核加成生成苯并咪唑啉, 第三步苯并咪唑啉氧化脱氢生成目标产物苯并咪唑. 结果表明, 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 乙腈为溶剂, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 10 h 可以获得良好收率. 而且这种方法以经济、绿色的空气作为氧化剂, 具有良好的应用前景.

关键词 苯并咪唑衍生物; 合成; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 亚胺; 邻苯二胺

Aerobic Oxidation Synthesis of Benzimidazoles via Iron(III)-Catalyzed the Reaction of Imine Derivatives with *o*-Phenylenediamine

Zhao, Dandan Yu, Jiatao Wang, Pengcheng Lu, Ming*

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract In this paper, Iron(III)-catalyzed aerobic oxidation of imine derivatives and *o*-phenylenediamine under air condition is studied in detail. With $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as catalyst and air as green and economical oxidant, the reaction could take place in acetonitrile at $80\text{ }^\circ\text{C}$ and affords benzimidazoles as target compounds in good yields after 10 h , exhibiting good application prospect as well. This process includes three steps: (1) the aerobic oxidative condensation of imine and *o*-phenylenediamine to form Schiff base, (2) the formation of benzimidazoline via nucleophilic addition of Schiff base and amine group on the *o*-phenylenediamine, and (3) the dehydration of benzimidazoline to form benzimidazole as target compounds.

Keywords benzimidazoles; synthesis; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; imine derivatives; *o*-phenylenediamine

苯并咪唑类化合物是一种含有两个氮原子的杂环化合物^[1,2], 由于其结构特性、生理功效、反应活性和优良的配位性能而具有多种生物生理活性. 苯并咪唑及其衍生物具有驱虫、杀菌、抗癌等药理学功效^[3], 同时在高能量密度化合物、高性能复合材料、金属防腐蚀、感光材料等诸多领域也有广泛应用. 因此, 苯并咪唑类化合物的合成具有重大的现实意义. 通常情况下该类化合物有两种合成途径^[4]. 一是采用邻苯二胺与羧酸及其衍生物为合成原料, 二是采用邻苯二胺与醛为合成原料. 但是这两种方法都有一定的局限性. 前者需要在强酸和高温的条件下进行, 后者需要加入化学计量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[5], H_2O_2 ^[6]等氧化剂. 生成的副产物, 不仅给后续化合物的分离造成困难, 还会危害环境.

铁由于价格低廉、生物兼容性好等特点, 成为人们努力发展的新一代催化剂. 最近几年, 铁催化的氢化反

应成为研究热点^[7]. 2014 年, Guo 等^[8]将铁负载在 SiO_2 上, 实现了甲烷的无氧直接转化, 得到产物乙烯、芳基化合物和氢气. 2014 年, Li 等^[9]研发出新型手性二十二元环状胺膦配体与 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 原位生成的催化体系, 催化芳香酮、杂环芳香酮和 β -酮酯的不对称氢化反应. 同年, Shen 等^[10]通过使用手性螺环双噁唑啉为配体, 实现了铁高效催化分子内的不对称环丙化反应. Zhang 等^[11]以 FeCl_3 作为催化剂, 在温和的条件下实现了叔胺氮在邻位碳原子上 C—H 键与亚磷酸二烷基酯等的 H—P 键交叉脱氢偶联. Liu 等^[12]以廉价、低毒的 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, 在三氟乙酸助催化下, 实现了 2-甲基氮杂芳烃与芳香醛的加成脱水反应, 选择性合成具有生物活性的反式 2-烯基氮杂芳烃化合物. 2015 年, Guo 等^[13]以 FeCl_2 为催化剂, 膦烷基联吡啶为配体, LiAlH_4 为还原剂, 实现了烯烃的氢化反应.

* E-mail: luming@mail.njust.edu.cn

Received July 14, 2015; revised September 10, 2015; published online September 17, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51374131).

国家自然科学基金(No. 51374131)资助项目.

在我们课题组先前的工作中, 已经完成了在空气氛围中, 通过醇或胺和邻苯二胺反应生成苯并咪唑^[14~16]. 现在采用更加简单、高效的有氧化体系, 即以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 通过亚胺和邻苯二胺氧化缩合生成苯并咪唑, 如 Scheme 1 所示. 该方法与文献报道方法相比有以下优越性: 首先, 用铁作为催化剂, 价格低廉; 其次, 用亚胺代替醛作为反应原料, 具有稳定、低毒等优点; 最后, 使用绿色、经济的空气作为氧化剂, 反应条件温和, 副产物为水, 简单、环保、实用. 因此, 铁催化亚胺与邻苯二胺氧化缩合制备苯并咪唑的方法, 具有研究意义和应用前景.

先前的工作

现在的工作

图式 1 苯并咪唑的合成方法

Scheme 1 Methods for the preparing the benzimidazoles

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

在初始的实验中, 以邻苯二胺和 *N*-亚苄基丁胺的反应作为模板, 进行反应条件的筛选, 主要考察催化剂的种类、反应温度、催化剂用量、反应物用量、气体氛围和溶剂对模板反应的影响, 其实验结果见表 1.

首先, 考察了催化剂种类对反应收率的影响. 在没有催化剂的条件下, 邻苯二胺和亚胺在 80 °C、空气氛

围、乙腈溶剂中反应, 仅可以得到少量的目标产物(表 1, Entry 1). 当加入 5 mol% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 收率可以达到 78%(表 1, Entry 2), 除此之外, 还采用了 FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为催化剂, 也取得了不错的收率(表 1, Entries 3, 4). 但是当采用别的金属盐, 比如 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuI 和 CoCl_2 作为催化剂时, 则目标产物的收率较低(表 1, Entries 5~9). 和以上催化剂相比, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 具有更好的催化活性. 其次, 考察了反应物用量对收率的影响. 当邻苯二胺采用 1.5 equiv 时, 目标产物收率最好, 可以达到 86%(表 1, Entries 2, 10~13). 再次, 考察了催化剂的用量对反应影响. 当 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的用量为 5 mol% 时, 收率为 86%(表 1, Entries 11, 14~15). 溶剂也是影响目标产物收率的重要因素, 将乙醇、DMSO、甲苯、乙腈四种溶剂进行对比, 发现乙腈更利于反应的发生(表 1, Entries 11, 16~18). 然后又考察了温度对收率的影响. 起初产率随着温度的提高而增大, 但是, 当温度达到 80 °C 时, 温度再提高, 产率反而降低(表 1, Entries 11, 19~21). 最后, 考察了气体氛围的影响. 处于氧气或者空气氛围中, 收率较高, 处于 N_2 氛围下, 仅可以得到少量的目标产物(表 1, Entries 11, 22~23).

1.2 底物取代基对化学反应的影响

在获得最佳反应条件后, 为了充分评价底物适用范围, 论文探讨了带有不同取代基的亚胺和邻苯二胺发生化学反应的情况, 研究结果如表 2 所示. 首先, 考察不同伯胺的反应性. 正丁胺、苯胺、苄胺、叔丁胺衍生的亚胺都具有很高的活性(表 2, Entry 1). 其次, 考察正丁胺衍生的亚胺上取代基的影响. 当亚胺苯环上连有吸电子基 NO_2 , Cl , Br 时, 得到较高的反应收率(表 2, Entries 1, 3~7). 因为 NO_2 , Cl , Br 的吸电子作用使得 $\text{C}=\text{N}$ 电子云密度下降, 更有利于邻苯二胺 N 上的孤对电子去进攻 $\text{C}=\text{N}$ 上的 C 发生亲核加成. Cl 和 Br 是邻对位定位基, 所以亚胺苯环上 2, 4 位连有 Cl 的收率最高. NO_2 是间位定位基, 所以亚胺苯环上间位连有 NO_2 的收率也较高. 当亚胺苯环上连有供电子基时, 收率较低, 且供电子基越多, 供电子能力越强, 位阻越大, 收率越低(表 2, Entries 1, 2, 8, 9). 当亚胺的芳环为萘环时, 反应也能得到较好收率(表 2, Entry 10). 再次, 考察邻苯二胺上取代基的影响. 当邻苯二胺上连有硝基或氯时, 和无取代基相比, 收率均下降(表 2, Entry 1, 11). 最后, 考察杂芳醛的影响. 选用吡啶甲醛, 目标产物收率为 72%(表 2, Entry 12); 选用吡啶甲醛, 目标产物收率为 78%(表 2, Entry 13). 对反应底物进行充分拓展, 目标产物均取得了不错的收率, 充分证明了通过亚胺和邻苯二胺这种方法合成苯并咪唑的优越性.

表 1 铁催化亚胺和邻苯二胺的反应条件优化^aTable 1 Optimization of reaction conditions in the iron-catalyzed coupling of imine derivatives and *o*-phenylenediamine

Entry	<i>o</i> -Phenylenediamine/equiv.	Catalyst (mol%)	Solvent	<i>t</i> /°C	Gas	Yield ^b /%
1	1.0	—	MeCN	80	Air	Trace
2	1.0	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	80	Air	78
3	1.0	FeCl ₃ (5)	MeCN	80	Air	77
4	1.0	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (5)	MeCN	80	Air	73
5	1.0	Cu(OAc) ₂ (5)	MeCN	80	Air	53
6	1.0	CuCl ₂ (5)	MeCN	80	Air	55
7	1.0	Cu(NO ₃) ₂ (5)	MeCN	80	Air	58
8	1.0	CuI (5)	MeCN	80	Air	65
9	1.0	CoCl ₂ (5)	MeCN	80	Air	42
10	1.2	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	80	Air	80
11	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	80	Air	86
12	0.8	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	80	Air	70
13	2.0	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	80	Air	43
14	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (1)	MeCN	80	Air	71
15	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (10)	MeCN	80	Air	85
16	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	EtOH	80	Air	83
17	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	DMSO	80	Air	58
18	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	Toluene	80	Air	77
19	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	25	Air	Trace
20	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	50	Air	49
21	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	100	Air	43
22	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	80	O ₂	86
23	1.5	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (5)	MeCN	80	N ₂	5

^a 反应条件: 亚胺, 邻苯二胺, 催化剂, 溶剂(5 mL), 特定温度, 气体氛围, 10 h; ^b 分离产率。

1.3 反应机理

我们推测反应过程可分为三步: 第一步, 亚胺和邻苯二胺氧化缩合生成席夫碱; 第二步, 席夫碱与邻苯二胺上另一氨基发生亲核加成生成苯并咪唑啉; 第三步, 苯并咪唑啉氧化脱氢生成目标产物苯并咪唑。首先关注第一步, 以 *N*-亚苄基丁胺和苯胺为原料合成了 *N*-苄亚甲基苯胺, 见表 3。当 *N*-亚苄基丁胺和苯胺的物质的量比为 1 : 1.5, Fe(NO₃)₃•9H₂O 5 mol%, 80 °C。乙腈作为溶剂, 在空气氛围下反应 10 h, 收率可以达到 90%(表 3, Entry 1)。但当缺少 Fe(NO₃)₃•9H₂O 或在 N₂ 存在下, 仅可以得到痕量的目标产物亚胺(表 3, Entries 2, 3)。因此, 反应第一步为有氧化步骤, 需要空气作为氧化剂, Fe(NO₃)₃•9H₂O 作为催化剂。在以上结果的基础上, 探究苯并咪唑啉的合成。苯并咪唑啉由当量的邻苯二胺和苯甲醛在室温条件下, 于混合溶剂中 [*V*(H₂O) : *V*(C₂H₅OH)=1 : 1] 反应 2 h 制得, 但是苯并咪唑啉在室温条件下不能稳定存在。最后探究苯并咪唑啉的环化脱氢, 初步探究结果见表 4。当 Fe(NO₃)₃•9H₂O 和空气均存在的条件下, 目标产物的收率可以达到 88%(表 4, Entry

1)。当缺少 Fe(NO₃)₃•9H₂O 时, 苯并咪唑啉收率大幅下降, 仅为 24%(表 4, Entry 2)。在 N₂ 氛围下, 仅可以得到痕量的目标产物(表 4, Entry 3)。

考虑到 Fe(NO₃)₃•9H₂O 作为 Lewis 酸催化丁胺的离去确实很有可能发生, 我们做了一个实验, 见表 3。发现在空气氛围, Fe(NO₃)₃•9H₂O 存在条件下, 亚胺收率为 90%; 在有空气, 无 Fe(NO₃)₃•9H₂O 的条件下, 亚胺收率为痕量; 而当有 Fe(NO₃)₃•9H₂O, N₂ 氛围下, 亚胺收率也为痕量, 所以反应过程中需要空气和 Fe(NO₃)₃•9H₂O 两者的共同存在。因此, 我们认为反应机理图 1 中亚胺 1 到席夫碱 3 的过程更有可能为 Fe(NO₃)₃•9H₂O 催化的有氧化过程。席夫碱 3 由于 N 上孤对电子的存在, 会发生分子内的加成反应, 生成苯并咪唑啉中间体 4。在 Fe(III), O₂ 存在条件下, 中间体 4 会发生环化脱氢生成目标产物 5。

2 结论

本文一方面探究了铁催化氧化亚胺和邻苯二胺生成苯并咪唑的合成条件。即当亚胺和邻苯二胺的物质的量比为 1 : 1.5, Fe(NO₃)₃•9H₂O 5 mol%, 80 °C。乙腈作

表 2 亚胺对反应的影响^a
Table 2 Effect of imines on the reaction

Entry	<i>o</i> -Phenylenediamine	Imine	Product	Yield ^b /%
1				86
				88
				89
				89
2				80
3				89
4				91
5				91
6				93
7				88
8				82
9				80
10				84

续表

Entry	<i>o</i> -Phenylenediamine	Imine	Product	Yield ^b /%
11				74
12				76
13				72
14				78

^a 反应条件: 邻苯二胺(1.5 mmol), 亚胺(1.0 mmol), Fe(NO₃)₃·9H₂O (5 mol%), 乙腈(5 mL), 80 °C. 空气氛围, 10 h; ^b 分离产率.

表 3 空气氛围下 Fe(NO₃)₃·9H₂O 催化苯胺和亚胺的有氧氧化生成 N-苯亚甲基苯胺^a

Table 3 Fe(NO₃)₃·9H₂O catalyzed aerobic oxidation of aniline and imine to N-benzylidene-aniline under air

Entry	Catalyst (mol%)	Gas	Yield ^b /%
1	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (5)	Air	90
2	—	Air	Trace
3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (5)	N ₂	Trace

^a 反应条件: 苯胺(3 mmol), N-亚苄基丁胺(2 mmol), Fe(NO₃)₃·9H₂O (5 mol%), 乙腈(5 mL), 80 °C. 空气氛围, 10 h; ^b 分离产率.

表 4 苯并咪唑啉环化脱氢生成苯并咪唑^a

Table 4 The cyclo-dehydrogenation of benzimidazoline to benzimidazole

Entry	Catalyst (mol%)	Gas	Yield ^b /%
1	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (5)	Air	88
2	—	Air	24
3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (5)	N ₂	Trace

^a 反应条件: 邻苯二胺(1.0 mmol), 苯甲醛(1.0 mmol), 水(2.5 mL), 乙醇(2.5 mL), r.t., 2 h; Fe(NO₃)₃·9H₂O (5 mol%), 乙腈(5 mL), 80 °C, 空气氛围, 10 h; ^b 分离产率.

为溶剂, 在空气氛围下反应 10 h, 可以得到较高产率的目标产物. 且反应过程采用空气作为氧化剂, 这为 2-取代苯并咪唑化合物的制备提供了一条产品收率相对较高的绿色合成途径. 另一方面初步探讨了该反应的合成

图 1 反应机理

Figure 1 Proposed reaction mechanism

机理. 该反应过程可分为三步: (1)亚胺和邻苯二胺氧化缩合生成席夫碱; (2)席夫碱与邻苯二胺上另一氨基发生亲核加成生成苯并咪唑啉; (3)苯并咪唑啉氧化脱氢生成目标产物苯并咪唑.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振仪: Bruker AM 500, Bruker AM 300(氘代氯仿和氘代二甲亚砜为溶剂, TMS 为内标); 熔点仪: X-4 显微熔点仪(温度计未校正). 除亚胺自己合成外,

剩余所用药品和试剂均为市售, 未经进一步处理。

3.2 实验方法

在装有搅拌磁子、回流冷凝管的 10 mL 圆底烧瓶中, 加入邻苯二胺(0.1628 g, 1.5 mmol), *N*-亚苄基丁胺(**1a**) (0.1613 g, 1.0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.0212 g, 5 mol%), 乙腈(5 mL), 在 80 °C 空气氛围下, 反应 10 h. 反应过程中通过 TLC 对反应进行检测. 反应完成后, 反应混合物浓缩, 粗产品通过柱层析分离纯化 [*V*(乙酸乙酯) : *V*(石油醚) = 1 : 8] 得到目标产物 **2a**.

2-苯基苯并咪唑(**2a**): 白色固体, m.p. 293~295 °C (lit.^[17] m.p. 295~297 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.93 (s, 1H), 8.19 (d, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.55 (t, *J*=7.0, 8.0 Hz, 3H), 7.55 (t, *J*=7.0, 7.5 Hz, 1H), 7.21 (d, *J*=4.0 Hz, 2H).

2-(2-羟基苯基)苯并咪唑(**2b**): 黄色固体, m.p. 241~242 °C (lit.^[18] m.p. 240~242 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.19 (s, 1H), 13.15 (s, 1H), 8.05 (dd, *J*=1.5, 1.5 Hz, 1H), 7.72 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.61 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.40~7.37 (m, 1H), 7.31~7.27 (m, 2H), 7.05~7.01 (m, 2H).

2-(2-氯苯基)苯并咪唑(**2c**): 白色固体, m.p. 234~235 °C (lit.^[19] m.p. 233~235 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.72 (s, 1H), 7.92~7.90 (m, 1H), 7.70~7.66 (m, 2H), 7.56~7.52 (m, 3H), 7.26~7.22 (m, 2H).

2-(3-硝基苯基)苯并咪唑(**2d**): 黄色固体, m.p. 202~204 °C (lit.^[20] m.p. 203~204 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.29 (s, 1H), 9.02 (s, 1H), 8.62 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.34 (dd, *J*=1.5, 1.5 Hz, 1H), 7.86 (t, *J*=8.0, 8.0 Hz, 1H), 7.73 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.59 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.30~7.23 (m, 2H).

2-(4-溴苯基)苯并咪唑(**2e**): 白色固体, m.p. 297~299 °C (lit.^[21] m.p. 298~299 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.99 (s, 1H), 8.12 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.76 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.64~7.58 (m, 2H), 7.22 (d, *J*=3.5 Hz, 2H).

2-(2,4-二氯苯基)苯并咪唑(**2f**): 黄色固体, m.p. 217~219 °C (lit.^[22] m.p. 218~220 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.76 (s, 1H), 7.94 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.70 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.62 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.58 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.27~7.23 (m, 2H).

2-(4-硝基苯基)苯并咪唑(**2g**): 淡黄色固体, m.p. 321~323 °C (lit.^[23] m.p. 321~322 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.29 (s, 1H), 8.42~8.41 (m, 4H), 7.73 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.59 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.31~7.24 (m, 2H).

2-(4-异丙基苯基)苯并咪唑(**2h**): 淡黄色固体, m.p. 251~253 °C (lit.^[24] m.p. 250~251 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.82 (s, 1H), 8.10 (d, *J*=5.0 Hz, 2H), 7.65 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.51 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.42 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.20~7.17 (m, 2H), 3.00~2.93 (m, 1H), 1.25 (d, *J*=7.0 Hz, 6H).

2-(4-甲氧基苯基)苯并咪唑(**2i**): 淡黄色固体, m.p. 227~229 °C (lit.^[25] m.p. 228~230 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.73 (s, 1H), 8.11 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.62 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.49 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.18~7.15 (m, 2H), 7.11 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H).

2-(1-萘基)苯并咪唑(**2j**): 淡黄色固体, m.p. 269~272 °C (lit.^[26] m.p. 270~272 °C); ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.92 (s, 1H), 9.10 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 8.10 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 8.05~8.01 (m, 2H), 7.78 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.70~7.58 (m, 4H), 7.30~7.23 (m, 2H).

5-硝基-2-苯基苯并咪唑(**2k**): 红色固体, m.p. 207~209 °C (lit.^[27] m.p. 208~210 °C); ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.59 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.24~8.11 (m, 3H), 7.59~7.47 (m, 4H).

5-氯-2-苯基苯并咪唑(**2l**): 白色固体, m.p. 212~214 °C (lit.^[27] m.p. 212~214 °C); ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.09 (s, 1H), 8.15 (d, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.70~7.50 (m, 5H), 7.23 (s, 1H).

2-(3-吡啶基)苯并咪唑(**2m**): 淡黄色固体, m.p. 195~197 °C (lit.^[27] m.p. 196~198 °C); ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.22 (s, 1H), 10.64 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.80~7.73 (m, 1H), 7.54~7.30 (m, 3H), 7.23~6.86 (m, 4H).

2-(2-吡啶基)苯并咪唑(**2n**): 米白色固体, m.p. 217~219 °C (lit.^[28] m.p. 219~220 °C); ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.08 (s, 1H), 8.72 (d, *J*=4.2 Hz, 1H), 8.31 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.98 (t, *J*=7.8, 7.8 Hz, 1H), 7.68 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.51 (t, *J*=6.9, 6.9 Hz, 2H), 7.21 (m, 2H).

辅助材料(Supporting Information) 亚胺合成、亚胺 ¹H NMR 谱图、中间体及苯并咪唑衍生物 ¹H NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Li, Y.-Y.; Zhou, Y.-H.; Guo, Y.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 1097 (in Chinese).
(李莹莹, 周永花, 郭玉芳, 有机化学, **2006**, *26*, 1097.)
- [2] [2] Lu, J.; Ge, H.-G.; Bai, Y.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, *22*, 782 (in Chinese).

- (路军, 葛红光, 白银娟, 有机化学, **2002**, 22, 782.)
- [3] Mao, Z.-Z.; Wang, Z.-Y.; Hou, X.-N.; Song, X.-M.; Luo, Y.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 542 (in Chinese).
(毛郑州, 汪朝阳, 侯晓娜, 宋秀美, 罗玉芬, 有机化学, **2008**, 28, 542.)
- [4] Ke, F.; Xu, J.-H.; Liu, C.-Q.; Li, Q.; Wu, W.; Li, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 1900 (in Chinese).
(柯方, 许建华, 刘彩琴, 黎迁, 吴雯, 李鹏, 有机化学, **2014**, 34, 1900.)
- [5] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Nejati, A. *Green Chem.* **2010**, 12, 1237.
- [6] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Kavianinia, I. *Synthesis* **2007**, 547.
- [7] (a) Sun, C.-L.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1293.
(b) Gopalaiah, K. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 3248.
(c) Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Nat. Sci. Rev.* **2014**, 1, 580.
(d) Bauer, I.; Knölker, H.-J. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3170.
(e) Guo, N.; Zhu, S.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 1383 (in Chinese).
(郭娜, 朱守非, 有机化学, **2015**, 35, 1383.)
- [8] Guo, X.-G.; Fang, G.-Z.; Li, G.; Ma, H.; Fan, H.-J.; Yu, L.; Ma, C.; Wu, X.; Deng, D.-H.; Wei, M.-M.; Tan, D.-L.; Si, R.; Zhang, S.; Li, J.-Q.; Sun, L.-T.; Tang, Z.-C.; Pan, X.-L.; Bao, X.-H. *Science* **2014**, 344, 616.
- [9] Li, Y.-Y.; Yu, S.-L.; Wu, X.-F.; Xiao, J.-L.; Shen, W.-Y.; Dong, Z.-R.; Gao, J.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4031.
- [10] Shen, J.-J.; Zhu, S.-F.; Cai, Y.; Xu, H.; Xie, X.-L.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 13188.
- [11] Zhang, Y.; Luo, S.; Feng, B.-N. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 2249 (in Chinese).
(张艳, 罗莎, 冯柏年, 有机化学, **2014**, 34, 2249.)
- [12] Liu, S.-S.; Jiang, K.; Pi, D.-W.; Zhou, H.-F.; Uozumi, Y.; Zou, K. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 1369 (in Chinese).
(刘森生, 姜坤, 皮单违, 周海峰, Yasuhiro Uozumi, 邹坤, 有机化学, **2014**, 34, 1369.)
- [13] Guo, N.; Hu, M.-Y.; Feng, Y.; Zhu, S.-F. *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 692.
- [14] Yu, J.-T.; Xu, J.; Lu, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, 27, 606.
- [15] Yu, J.-T.; Lu, M. *Synth. Commun.* **2014**, 44, 2520.
- [16] Yu, J.-T.; Xia, Y.-G.; Lu, M. *Synth. Commun.* **2014**, 44, 3019.
- [17] Chari, M. A.; Shobha, D.; Sasaki, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 5575.
- [18] Sharghi, H.; Beyzavi, M. H.; Doroodmand, M. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 24, 4126.
- [19] Behbahani, F. K.; Ziaei, P.; Fakhroueian, Z.; Doragi, N. *Monatsh. Chem.* **2011**, 142, 901.
- [20] Han, X.-M.; Ma, H.-Q.; Wang, Y.-L. *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, 44, 863.
- [21] Shen, M.-H.; Driver, T. G. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3367.
- [22] Chari, M. A.; Shobha, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5195.
- [23] Maras, N.; Kočevár, M. *Helv. Chim. Acta* **2011**, 94, 1874.
- [24] Sharghi, H.; Beyzavi, M. H.; Doroodmand, M. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 24, 4138.
- [25] Ma, H.-Q.; Wang, Y.-L.; Wang, J.-Y. *Heterocycles* **2006**, 68, 1669.
- [26] Joshi, R. S.; Mandhane, P. G.; Dabhade, S. K.; Gill, C. *J. Chin. Chem. Soc.* **2010**, 57, 1231.
- [27] Chari, M. A.; Shobha, D.; Sasaki, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 5575.
- [28] Nguyen, T. B.; Ermolenko, L.; Dean, W. A.; Al-Mourabit, A. *Org. Lett.* **2012**, 14, 5948.

(Li, L.; Lu, Z.)