

六氯丙酮作为 C2 合成子绿色合成 2,2'-联苯并噻类结构及其聚合物

沈晶茹 李利红* 王晓刚 张甲男 江振林

(上海工程技术大学化学化工学院 上海 200335)

摘要 研究了一种新颖、绿色的六氯丙酮成环反应。首先,在水作溶剂的条件下,对六氯丙酮合成联苯并噻唑的反应条件进行了优化,成功地合成了高纯的联苯并噻唑。研究发现,底物的亲核能力对成环反应起关键作用。进而通过隔氧和氯化银沉淀实验,确定了反应体系中氧气的参与以及游离氯离子的存在。最后提出了成环反应机理:第一个噻唑环通过邻氨基苯硫醇亲核进攻六氯丙酮,氯仿离去,再在氧气的氧化下首先形成;随后,另一分子的邻氨基苯硫醇再次发起亲核进攻,三个氯离子离去,形成第二个噻唑环。将该方法应用于底物 2,5-二氨基对苯硫醇和均苯四胺,分别成功地制得聚苯撑二噻唑和聚苯撑二咪唑两个高分子聚合物,实验条件温和,产率高,应用价值高。

关键词 六氯丙酮; 联苯并噻唑; 联苯并咪唑; 聚苯撑二噻唑; 聚苯撑二咪唑

Green Synthesis of 2,2'-Bibenzazole and Its Polymers by Using Hexachloroacetone as C2 Synthone

Shen, Jingru Li, Lihong* Wang, Xiaogang Zhang, Jia'nan Jiang, Zhenglin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 200335)

Abstract A novel cyclization reaction by using hexachloroacetone as C2 synthon has been studied. The optimal condition was obtained by synthesis of bibenzothiazole in the presence hexachloroacetone in water. Experimental results showed that the nucleophilicity of substrates played a key role in the cyclization reaction, and catalytic amount of oxygen in reactions was also vital to trigger ring fusion in the formation of target compounds. Accordingly, the mechanism of cyclization reaction was proposed: the thiazole ring is formed in the first place by a nucleophilic attack of 2-aminobenzenethiol, followed by CCl_3 cleavage from hexachloroacetone. Then the second 2-aminobenzenethiol launches another nucleophilic attack, and three chloride ions leave to form the second thiazole ring. The method was applied to the substrates of 2,5-diaminobenzene-1,4-dithiol and benzene-1,2,4,5-tetraamine, respectively and two polymers of polyphenylene dithiazole and polyphenylene diimidazole were successfully prepared. The experimental conditions were mild, the yield was high and the application value was high.

Keywords hexachloroacetone; bibenzothiazole; bibenzimidazole; polyphenylene dithiazole; polyphenylene diimidazole

六氯丙酮简单易得,反应后易于分离,常用作氯离子的提供试剂,用于烯胺的氯化^[1]以及糖半缩醛的无溶剂氯化^[2],或者用作三氯乙酰化试剂,在中性条件下制备三氯乙酰胺和三氯乙酸酯^[3],也可以和二甲基亚砜(DMSO)一起用作氧化剂,如用于卞醇的氧化^[4]。

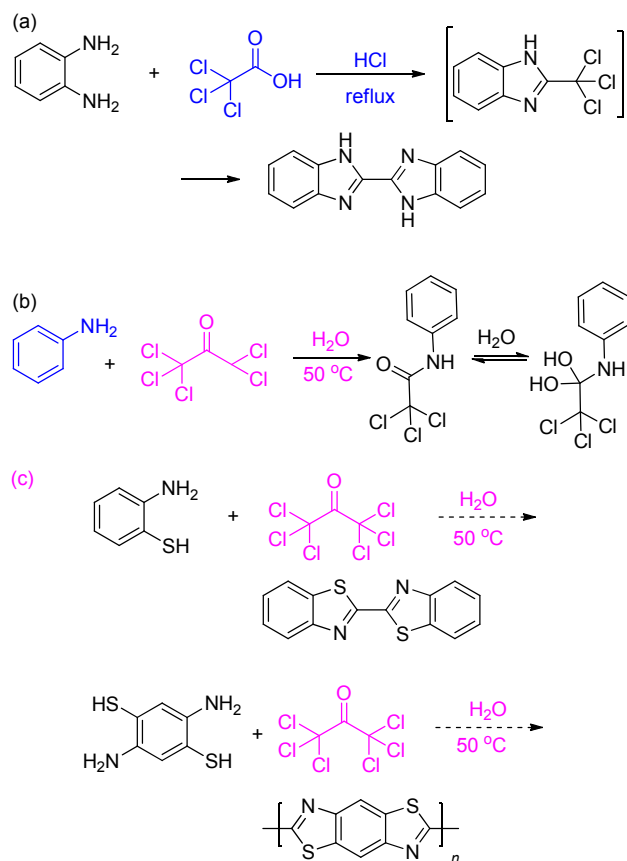
联苯并噻唑作为一类二齿配体,能与一系列的无机金属离子进行配位^[5]。此外,与一系列含氮杂环化合物一样^[6],它也具有一定的生物活性^[7]。以联苯并噻唑作为重复结构单元的聚苯并噻唑,不仅是一类具有光电活性的红色荧光材料^[8],还是一种耐高温耐化学氧化和尺寸稳定性的高性能材料^[9]。联苯并噻唑的制备一般通过使用 2 位取代的苯并噻唑和一分子的邻氨基苯硫醇进

行反应,比如使用 2-甲酰氯苯并噻唑^[10]和 2-醛基苯并噻唑^[11],但是这两种底物的获取均不方便,也可以通过草酸和邻氨基苯硫醇进行缩合^[12]。对于苯并噻唑类聚合物聚合物的制备,实验室常用二元酸和 2,5-二氨基对苯二硫醇进行缩聚,这种制备方法要求较高的反应温度和强酸性的反应溶剂。另外,也有报道通过苯撑二噻唑的金属催化偶联进行制备^[13]。

研究发现,传统的合成方法中(Scheme 1a),有一个活性很大的中间体 2-三氯甲基苯并咪唑,其对联苯并噻唑的构建起到关键作用^[14]。因此,我们将从改变中间体的合成途径角度,在避免高温和强酸性条件下制备联苯并噻唑。而根据文献报道的六氯丙酮的反应^[15](Scheme

* Corresponding author. E-mail: msriac@163.com

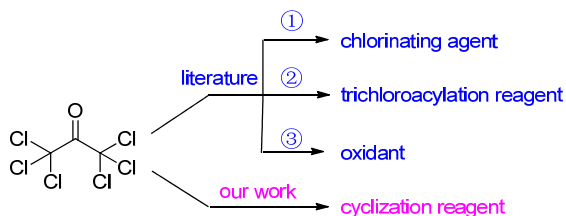
Received May 22, 2020; revised July 23, 2020; published online August 18, 2020.



图式 1 本工作思路来源和方法提出
Scheme 1 Ideas and methods of this work

1b), 六氯丙酮可以作为一种制备 2-三氯甲基联苯并噻唑的温和试剂。

如 Scheme 1c 所示, 尝试将六氯丙酮与邻氨基苯硫醇反应, 以提供一种新的绿色合成联苯并噻唑的方法, 并利用其能连接杂环的特点, 与 2,5-二氨基对苯硫醇反应来制备聚苯撑二噻唑。该方法的提出除了有效避免了强酸和高温带来的环境问题, 还提出了一种不同于常规报道的六氯丙酮的用途, 该法中六氯丙酮提供了两个碳源分别成环(Scheme 2)。



图式 2 六氯丙酮参与的不同反应
Scheme 2 Different reactions involving hexachloroacetone

1 结果与讨论

从六氯丙酮和邻氨基苯硫醇出发, 对合成联苯并噻唑的反应条件进行了探索。首先根据化学计量比确定了

反应底物的投量比为 2.5 : 1(物质的量之比), 接着从绿色化学角度出发, 尝试以水作为反应溶剂, 设定反应温度为 50 °C, 最后对反应时间进行优化。我们发现, 产物的沉淀发生在反应开始后的 40 min 左右, 于是对不同反应时间下的产率进行了计算, 结果如表 1 所示。随着反应时间的增加, 产率逐步上升, 反应 2 h 后产率上升为 65%(表 1, Entry 3), 之后延长反应时间, 产率基本不再上升。因此, 基于水为溶剂、反应温度为 50 °C 下的联苯并噻唑合成的最佳反应时间为 2 h。对联苯并噻唑进行了单晶结构的表征, 结果表明联苯并噻唑的两个苯并噻唑以头对头连接的方式形成共平面结构, $C_{14}H_8N_2S_2$ 的晶体学数据以 CCDC 编号 1887631 存放在剑桥晶体学数据中心。

表 1 六氯丙酮和邻氨基苯硫醇反应的时间优化

Table 1 Optimization of the reaction time of hexachloroacetone and 2-aminobenzenethiol

Entry	Reaction time ^a /min	Yield/%
1	60	20
2	90	43
3	120	65
4	150	64
5	180	67

^a The optimal reaction time of bibenzothiazole based on hexachloroacetone, $n(HCA) : n(2\text{-aminobenzenethiol}) = 2.5 : 1$, water as solvent under 50 °C.

接着在优化后的条件下分别用邻苯二胺、邻氨基苯酚和六氯丙酮进行反应, 成功制备了联苯并咪唑, 产率为 75%(表 2, Entry 2)。对其单晶结构进行表征, 单晶结果表明其有两个苯并咪唑头对头连接的共平面结构, $C_{14}H_{10}N_2$ 的晶体学数据已以 CCDC 编号 1959008 的形式存放在剑桥晶体学数据中心。用同样的方法尝试合成联苯并噻唑, 没有得到产物(表 2, Entry 3)。由表 2 Entries 1 和 2 对比可知, 联苯并噻唑的产率(65%)低于联苯并咪唑(75%), 这是因为巯基的亲核性弱于氨基。这也是 Philips 反应中, 相对于邻苯二胺, 邻氨基苯硫醇必须在酸性更强的条件下才能和二元酸反应的原因^[16]。此外, 从表 2 Entry 3 可知, 六氯丙酮和邻氨基苯酚不反应, 这一结果和一些醛基与二元芳香胺进行缩合时, 只能有效缩合邻氨基苯硫醇和邻苯二胺的文献报道一致^[17], 即苯并噻唑一般需要催化剂参与反应才能进行^[18]。这可能与苯并噻唑稳定性有关, 后者若没有合适的催化剂催化脱氢, 很容易重新分解成起始原料^[19]。此外, 对不同取代基取代的邻苯二胺也进行了实验, 4-甲基邻苯二胺与六氯丙酮反应 3 h 得到了产率 68% 的 5,5'-二甲基联苯并咪唑(表 2, Entry 6), 4-氯苯-1,2-二胺在延长反应时间至 5 h 后也未出现明显的反应。该方法不适用于吸电子基取代的邻苯二胺, 且取代基的空间位阻对该反应

有较明显的影响.

表 2 六氯丙酮成环反应的底物拓展

Table 2 Substrate expansion of hexachloroacetone cyclization reaction

Entry	Substrate	Product	Yield/%
1 ^a			65
2 ^a			75
3 ^a		—	—
4 ^b			—
5 ^a			—

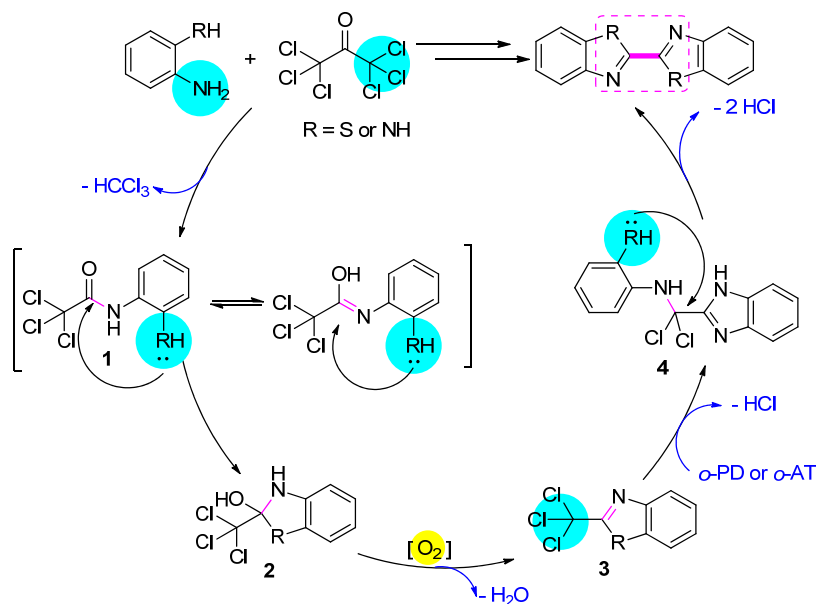
^a All the reactions conducted under the optimized conditions. ^b All the reagents were prepared by experiments according to literature reports. The reactions were carried out under the optimized conditions.

为了更好地理解反应过程, 进一步做了两个探索实验: 在氮气保护下, 进行六氯丙酮和邻氨基苯硫醇反应, 以达到隔氧的效果并观察反应结果; 在反应结束后的滤液中, 用硝酸银进行氯化银沉淀实验. 隔氧实验结果显示不反应, 表明氧气参与该反应进程, 而氯化银沉淀实验证实了体系中游离氯离子的存在. 综上所述, 我们提出邻氨基苯硫醇和六氯丙酮如 Scheme 3 所示的反

应机理: 首先邻氨基苯硫醇的氨基亲核进攻六氯丙酮的羰基, 一分子氯仿离去, 生成结构 1; 进而分子内巯基进攻, 生成结构 2, 后者在氧气氧化下经分子内脱水, 生成结构 3; 接着体系中另一分子的邻氨基苯硫醇脱除一分子氯化氢生成结构 4; 最后一分子氯化氢离去后生成联苯并噻唑. 这一机理同样用于联苯并咪唑体系. 而氧气氛实验结果表明, 在氧气氛下, 产率并没有提高, 说明作为氧化剂的氧气在该反应过程中仅需微量即可.

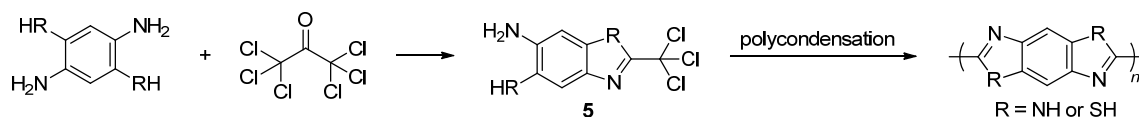
非常有趣的是, 在六氯丙酮的成环反应中, 它可以同时引入两个能进行杂环缩合的碳原子, 生成的两个杂环以头对头的形式以共价键相连. 基于此, 用 2,5-二氨基对苯硫醇和均苯四胺代替邻苯二胺和邻氨基苯硫醇进行了反应, 成功制备了淡黄色的固体粉末聚苯撑二噻唑(表 2, Entry 4)和墨绿色的固体粉末聚苯撑二咪唑(表 2, Entry 5), 并且这两种聚合物产物均不溶于实验室常见的有机溶剂, 甚至难溶于浓硫酸. 其中, 聚苯撑二噻唑的红外结果表明 1462, 1428, 1309 cm^{-1} 处的吸收峰为噻唑环的伸缩振动峰, 925 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环的吸收峰, 765 cm^{-1} 处的吸收峰为环的面外弯, 曲振动峰. 聚苯撑二咪唑的红外特征吸收峰表明 3475, 3367 cm^{-1} 处的是 N—H 与水分子或者链间氢键, 1612 cm^{-1} 处的是 C=N 伸缩振动峰. 同样, 我们认为聚苯并噻唑类的合成可能也是通过 Scheme 3 所示的途径进行的, 而结构 5 是最重要的聚合中间体(Scheme 4). 因此以 2,4,5-三氨基苯硫醇作原料, 可以主链上同时含有苯并咪唑环和苯并噻唑环的聚合物.

由于六氟丙酮与六氯丙酮具有相似结构的骨架结构, 因此, 我们将六氟丙酮代替六氯丙酮与邻苯二胺进



图式 3 六氯丙酮成环反应机理

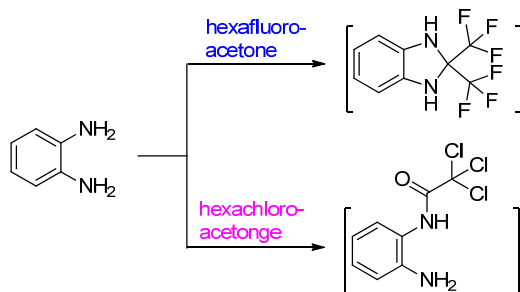
Scheme 3 Mechanism of the hexachloroacetone cyclization reaction



图式 4 六氯丙酮在聚合物成环上的机理

Scheme 4 Mechanism of hexachloroacetone on polymer ring formation

行反应, 在同样条件反应下 2 h 后, 没有白色沉淀生成. 但将整个反应体系静置 72 h 后, 体系中突然生成大量的橘红色针状晶体, 最后确认其为邻苯二胺的氧化产物 2,3-二氨基酚噻. 这可能是由于三氟甲基不是易离去基团, 亲核进攻的反应位点在羰基上面, 这一点可以从相关文献报道得到佐证^[20]. 如 Scheme 5 所示, 当六氟丙酮和邻苯二胺反应时, 生成的 2,2-二氟甲基苯并咪唑作为中间体, 一定程度上延缓了邻苯二胺被氧气的氧化, 而六氯丙酮则是发生的氯仿消除反应.



图式 5 六氟丙酮与六氯丙酮的不同反应路径

Scheme 5 Different reaction paths of hexafluoroacetone and hexachloroacetone

2 结论

阐明了六氯丙酮作为一个一步引入两个成环位点来构建联苯并噻类的试剂. 运用六氯丙酮, 高效地合成了两个小分子(联苯并噻唑和联苯并咪唑)以及两种聚合物(聚苯撑二噻唑和聚苯撑二咪唑). 使用六氯丙酮的成环, 提供了一种绿色合成路线, 所有这些杂环的合成只需水作溶剂, 反应温度低(50 °C), 易分离(简单过滤), 纯度高. 这不仅对传统的小分子杂环的合成具有重要意义, 而且在材料科学领域具有潜在应用价值, 特别是在制备高性能纤维聚合物中的应用, 六氯丙酮成环反应是一个非常不错的选择. 相同条件下, 六氯丙酮虽然与六氟丙酮具有相似的分子骨架, 但无法实现六氟丙酮相同的功能. 后续相关聚合物的制备正在进行中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

用 Bruker AdvancedII (400 MHz)光谱仪(¹H 为 600 MHz, ¹³C 为 101 MHz)记录 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 光谱.

红外表征用溴化钾压片后进行固体红外的测量. 使用石墨单色 Mo K α 辐射在 Nonius Kappa CCD 衍射仪上收集晶体学数据. 数据针对洛伦兹效应和极化效应进行了校正, 但并未针对吸收进行校正. 通过直接方法 (SHELXEL XS)解析结构, 并通过针对 F^2 的全矩阵最小二乘技术(SHELXL-97)进行精炼. 溶剂水使用前蒸馏处理. 除非另有说明, 否则所有物质和试剂均购买于九鼎化学试剂公司且使用前未经处理. 2,5-二氨基对苯硫醇^[21]和均苯四胺^[22]根据文献报道进行合成.

3.2 实验方法

3.2.1 联苯并噻唑的制备

在 50 mL 反应瓶中装入 8 mL 蒸馏水, 置于 50 °C 的油浴搅拌器中. 将邻氨基苯硫醇置于室温至呈液态, 用注射器称取 2-氨基苯硫醇(2.5 mmol, 0.318 g)后将其转移至反应容器, 另用注射器称取六氯丙酮(1 mmol, 0.267 g)并逐滴将其滴加进反应装置. 然后继续搅拌 2 h. 冷却后过滤得到淡黄色沉淀. 沉淀用二氯甲烷洗涤 3 次, 然后在 50 °C 的真空烘箱中干燥 12 h, 得 0.1744 g 淡黄色固体 **a**, 产率 65%. m.p. 306 °C (Lit.^[23] 306 °C); ¹H NMR (D₂SO₄, 600 MHz) δ : 8.46 (t, J =7.8 Hz, 1H), 8.53 (t, J =7.9 Hz, 1H), 8.81 (d, J =8.5 Hz, 1H), 8.85 (d, J =8.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (D₂SO₄, 151 MHz) δ : 120.72 (s), 125.60 (s), 133.50 (s), 134.62 (s), 142.53 (s), 154.96~154.83 (m).

用化合物 **a** 的饱和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液置于冰箱养单晶.

3.2.2 联苯并咪唑的制备

在 50 mL 反应瓶中装入 8 mL 蒸馏水, 置于 50 °C 的油浴搅拌器中. 称取邻苯二胺(2.5 mmol, 0.273 g)并将其转移至反应瓶, 另用注射器称取六氯丙酮(1 mmol, 0.267 g)并逐滴将其滴加进反应瓶, 然后继续搅拌 2 h. 反应液首先由无色变成绿色, 然后有橘黄色固体析出, 并慢慢变淡后成白色, 最后沉淀出白色粉末团块. 过滤, 再用乙醇洗涤 3 次, 在 50 °C 的真空烘箱中干燥 12 h, 得 0.1756 g 白色固体 **b**, 产率 75%. m.p. 469~470 °C (Lit.^[24] m.p.>300 °C); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.28 (d, J =8.3 Hz, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 13.56 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 101 MHz) δ : 112.52 (s), 119.64 (s), 122.70 (s), 124.07 (s), 135.29 (s), 144.12 (d,

$J=31.7$ Hz), 144.46~144.33 (m). 核磁表征结果与文献[25]报道一致.

将化合物 **b** 的饱和乙酸乙酯溶液置于冰箱养单晶.

3.2.3 5,5'-二甲基联苯并咪唑的制备

在 50 mL 反应瓶中装入 8 mL 蒸馏水, 置于 50 °C 的油浴搅拌器中. 称取 4-甲基邻苯二胺(2.5 mmol, 0.301 g)并将其转移至反应瓶, 另用注射器称取六氯丙酮(1 mmol, 0.267 g)并逐滴将其滴加进反应瓶. 然后继续搅拌 3 h. 反应液由褐色慢慢沉淀出白色粉末. 过滤, 再用丙酮洗涤 3 次, 在 50 °C 的真空烘箱中干燥 12 h, 得 0.178 g 淡褐色固体 **c**, 产率 68%. m.p. 355 °C; ^1H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 2.45 (s, 6H), 7.11 (dd, $J=15.9$, 8.1 Hz, 2H), 7.69~7.27 (m, 4H), 13.35 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ : 21.84 (s), 112.04 (d, $J=12.6$ Hz), 119.14 (s), 124.27 (s), 125.51 (s), 131.66 (s), 133.38 (d, $J=8.1$ Hz), 135.55 (s), 142.16 (s), 143.93 (s), 144.28 (s). 核磁表征结果与文献[26]报道一致.

3.2.4 氯化银沉淀实验

将邻氨基苯硫醇和六氯丙酮反应结束后的混合液过滤, 收集反应溶液于锥形瓶中, 配置硝酸银的饱和乙醇溶液, 然后逐滴将其加进瓶中并手动摇晃, 观察到白色沉淀的生成.

3.2.5 隔氧实验

在 50 mL 反应管中装入 8 mL 蒸馏水, 塞上橡胶塞, 加入氮气保护装置后用油泵置换体系中残留的氧气, 置换时间约 5 min, 置换结束后拧紧反应管的旋钮, 并持续通入氮气, 转移至 50 °C 的油浴搅拌器中. 将邻氨基苯硫醇置于室温至呈液态, 用注射器称取 2-氨基苯硫醇(2.5 mmol, 0.318 g)后将其转移至反应容器, 另用注射器称取六氯丙酮(1 mmol, 0.267 g)并逐滴将其滴加进反应装置, 搅拌 2 h 后观察反应体系, 无淡黄色沉淀产生.

3.2.6 氧气对照实验

在 50 mL 反应瓶中装入 8 mL 蒸馏水, 塞上橡胶塞, 插入氧气球后用油泵置换体系中残留的氧气, 置换时间约 5 min, 置换结束后持续通入氧气, 转移至 50 °C 的油浴搅拌器中. 将邻氨基苯硫醇置于室温至呈液态, 用注射器称取 2-氨基苯硫醇(2.5 mmol, 0.318 g)后将其转移至反应容器, 另用注射器称取六氯丙酮(1 mmol, 0.267 g)并逐滴将其滴加进反应装置. 然后继续搅拌 2 h. 冷却后过滤得到淡黄色沉淀. 用二氯甲烷洗涤 3 次, 然后在 50 °C 的真空烘箱中干燥 12 h, 得 0.1675 g 淡黄色固体 **a**, 产率 62.4%.

3.2.7 聚苯撑二噻唑的制备

称取制备的 2,6-二氨基苯并双噻唑(5 mmol, 1.115

g)在强碱下进行开环, 得到 2,5-二巯基对苯二胺^[20], 用注射器迅速将其转移入 50 mL 反应瓶中, 瓶中加入 10 mL 水, 将称取的六氯丙酮(0.5 mmol, 0.06 g)迅速加入反应装置, 然后转移至 50 °C 油浴搅拌器中反应 12 h. 得到淡黄色浑浊液. 过滤得到固体, 用 DMF 冲洗两遍, 用水冲洗两遍, 再用乙醇冲洗两遍, 固体在真空干燥箱 50 °C 下过夜干燥, 得到 40 mg 淡黄色固体粉末 **d**, 产率 49%. 粉末 **d** 不溶于实验室常见的有机溶剂, 难溶于浓硫酸. IR (KBr) ν : 1462, 1428, 1309, 925, 765 cm^{-1} . 红外结果与文献报道的一致^[27].

3.2.8 聚苯撑二咪唑的制备

称取制备的 1,5-二硝基-2,4-二氨基苯(5 mmol, 0.990 g)溶于乙醇, 并投入适量钨碳, 加入氢气包进行加氢还原, 反应 48 h 后得到均苯四胺. 将称取的六氯丙酮(0.5 mmol, 0.06 g)用注射器将其加入还原装置, 然后转移至 50 °C 油浴搅拌器中反应 10 min, 继而立马去除加氢装置使体系敞口, 继续反应 12 h. 过滤并用乙醇洗涤三次, 干燥后得到 43 mg 墨绿色固体粉末 **e**, 产率 65%. 粉末 **e** 不溶于实验室常见的有机溶剂, 难溶于浓硫酸. 红外结果与文献报道的一致^[28].

3.2.9 2,3-二氨基酚嗪的制备

在 50 mL 反应瓶中装入 8 mL 蒸馏水, 置于 50 °C 的油浴搅拌器中. 称取邻苯二胺(2.5 mmol, 0.273 g)并将其加入反应瓶, 另用注射器称取六氯丙酮(1 mmol, 0.335 g)并逐滴将其滴加进反应装置. 反应 2 h 后, 没有相应的沉淀产物析出. 反应溶液在室温下静置 72 h 后, 析出大量橙色针状产物, 过滤, 在 50 °C 的真空烘箱中干燥 48 h, 最后得到 0.3889 g 黄褐色固体 **f**, 产率 17%. m.p. 289~290 °C; ^1H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 6.25 (s, 2H), 6.92 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.90 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO, 101 MHz) δ : 102.72, 126.89, 128.34, 140.58, 144.39~144.19. 核磁表征结果与文献[29]报道一致.

辅助材料(Supporting Information) 联苯并噻唑、联苯并咪唑、5,5'-二甲基联苯并咪唑、2,3-二氨基酚嗪氢谱的核磁共振, 联苯并噻唑单晶结构、联苯并咪唑单晶结构, 聚苯撑二噻唑红外光谱、聚苯并二咪唑红外光谱的原始谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Maynard, G. D. *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001, Chapter Hexachloroacetone 1.
- [2] Traboni, S.; Liccardo, F.; Bedini, E.; Giordano, M.; Iadonisi, A. *Tetrahedron Lett.* 2017, 58, 1762.
- [3] Marcos, C. R.; Carlos A. M.; Evandro L. D.; Cesar Z. *Liebigs Ann.*

- 1997, 925.
- [4] Sheikhi, E.; Adib, M.; Akherati Karajabad, M.; Rezaei, N. *ChemistrySelect* **2019**, 4, 13455.
- [5] (a) Omaka, N. O.; Ekennia, A. C.; Njoku, N. N.; Onwudiwe, D. C. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32.
(b) Richardson, C.; Richard, K. F. B.; Steel, P. J. *Aust. J. Chem.* **2008**, 61, 183.
- [6] Hamdi, A. E.; Helmut, G. A. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 1824 (in Chinese).
(张志国, 郑丹, 麻娜娜, 毕晶晶, 有机化学, **2017**, 37, 1824.)
- [7] Dar, A. A.; Shadab, M.; Khan, S.; Ali, N.; Khan, A. T. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 3149.
- [8] (a) Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1993**, 26, 4726.
(b) Conboy, G.; Taylor, R. G. D.; Findlay, N. J.; Kanibolotsky, A. L.; Inigo, A. R.; Ghosh, S. S.; Ebenhoch, B.; Krishnan Jagadamma, L.; Thalluri, G. K. V. V.; Sajjad, M. T.; Samuel, I. D. W.; Skabara, P. J. *Mater. Chem. C* **2017**, 5, 11927.
(c) Martin, S. J.; Bradley, D. D. C.; Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, 256, 583.
- [9] Hattori, T.; Akita, H.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *J. Polym. Sci.* **1992**, 30, 197.
- [10] (a) Omaka, O. N.; Ekennia, A. C.; Njoku, N. N.; Onwudiwe, D. C. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32.
(b) Dar, A. A.; Shadab, M.; Khan, S.; Ali, N.; Khan, A. T. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 3149.
- [11] Zhang, C.; Xu, J.; Zhao, X. Y.; Kang, C. M. *J. Chem. Res.* **2017**, 9, 537.
- [12] Addison, A. W.; Rao, T. N.; Wahlgren, C. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, 20, 1481.
- [13] (a) Huang, Q.; Qin, X.; Li, B.; Lan, J.; Guo, Q.; You, J. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13739.
(b) Elagab, H. A.; Alt, H. G. *Turk. J. Chem.* **2016**, 40, 667.
- [14] (a) Preston, P. N. *Chem. Rev.* **1974**, 74, 279.
(b) Holan, G.; Samuel, E. L.; Ennis, B. C.; Hinde, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin. I* **1967**, 20.
(c) Rezende, M. C.; Dall'Oglio, E. L.; Zucco, C. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 607.
- [15] (a) Panetta, C. A.; Casanova, T. G. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2423.
(b) Zucco, C.; Lima, C. F.; Rezende, M. C.; Vianna, J. F.; Nome, F. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5356.
(c) Rezende, M. C.; Dall'Oglio, E. L.; Zucco, C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5265.
- [16] Addison, A. W.; Rao, T. N.; Wahlgren, C. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, 20, 1481.
- [17] Samanta, S.; Das, S.; Biswas, P. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 11184.
- [18] (a) Farahi, M.; Karami, B.; Azari, M. *C. R. Chim.* **2013**, 16, 1029.
(b) Mazloumi, M.; Shirini, F.; Goli-Jolodar, O.; Seddighi, M. *New J. Chem.* **2018**, 42, 5742.
- [19] (a) Freedlander, R. S.; Bryson, T. A.; Dunlap, R. B.; Schulman, E. M.; Lewis, C. A. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3519.
(b) Tauer, E.; Grellmann, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 4252.
- [20] Spengler, J.; Böttcher, C.; Albericio, F.; Burger, K. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4728.
- [21] Conboy, G.; Taylor, R. G. D.; Findlay, N. J.; Kanibolotsky, A. L.; Inigo, A. R.; Ghosh, S. S.; Ebenhoch, B.; Krishnan Jagadamma, L.; Thalluri, G. K. V. V.; Sajjad, M. T.; Samuel, I. D. W.; Skabara, P. J. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 11927.
- [22] Boyer, J. I.; Buriks, R. S. *Org. Synth.* **1960**, 40, 96.
- [23] Rai, C.; Braunwarth, J. B. *J. Org. Chem.* **2002**, 26, 3434.
- [24] Rezende, M. C.; Dall'Oglio, E. L.; Zucco, C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5265.
- [25] Omaka, O. N.; Ekennia, A. C.; Njoku, N. N.; Onwudiwe, D. C. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32, 2.
- [26] Rezende, M. C.; Marques, C. A.; Dall'Oglio, E. L.; Zucco, C. *Liebigs Ann.* **1997**, 928.
- [27] John, A.; Osaheni, J.; Samson, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1286.
- [28] Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1995**, 28, 1173.
- [29] He, D.; Wu, Y.; Xu, B.-Q. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 3705.

(Lu, Y.)