咔唑基高价碘试剂参与的活化芳烃直接咔唑化反应研究

兰天磊^{a,b} 张越^{a,b} 刘伟^c 席婵娟^a 陈超^{*,a}

(^a 清华大学化学系 生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室 北京 100084)

(^b 天津科技大学化工与材料学院 天津 300457)

(^c 天津科技大学理学院 天津 300457)

摘要 咔唑及其衍生物在医药和光电材料领域有着广泛的应用。合成了一种稳定的含有咔唑基团的环状高价碘试剂，该试剂属于苯并碘氧杂环类化合物，在Cu(I)催化条件下可以与芳烃底物反应，得到N-芳基咔唑衍生物，反应条件温和，适用于多种富电子芳烃，并提出了一个可能的自由基反应机理。

关键词 咔唑；高价碘试剂；N-芳基化；铜催化

Carbazolation Study of Active Arenes with Carbazole-Containing Hypervalent Iodine(III) Reagents

Lan, Tianlei^{a,b} Zhang, Yue^{a,b} Liu, Wei^c Xi, Chanjuan^a Chen, Chao^{*,a}

(^a Key Laboratory of Bioorganic Phosphorus Chemistry & Chemical Biology, Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(^b College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457)

(^c College of Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457)

Abstract Carbazole and its derivatives are widely used in the field of medicine and photoelectric materials. A kind of stable cyclic hypervalent iodine reagents containing carbazole group was developed, which belong to benziodoxole compounds. In the presence of Cu(I) catalyst, these reagents reacted with aromatic substrates to give N-aryl carbazole derivatives. The reaction conditions are mild and suitable for a variety of electron-rich arenes. And a radical mechanism was proposed.

Keywords carbazole; hypervalent iodine reagent; N-arylation; copper-catalysis

咔唑分子是许多天然产物分子中非常重要的有机砌块之一，咔唑类生物碱具有良好的生物活性和药理学特性，例如抗炎、抗癌、抗病毒和抗氧化等^[1]。此外，咔唑类化合物具有独特的光电性能，是现代材料科学的一个重要的研究方向，咔唑及其衍生物目前被广泛应用于小分子和聚合物有机发光二极管(OLEDs)以及太阳能电池等领域(图1)^[2]。

N-芳基咔唑衍生物是一类在光电材料领域有着重要应用的有机分子，传统的合成方法是通过Ullmann或Buchwald-Hartwig反应构筑C—N键得到^[3]，但是这类反应需要苛刻的反应条件，例如高温、使用强碱和昂贵

的催化剂，并且需要使用芳基(拟)卤化物作为底物，而利用廉价的反应原料和温和的反应条件合成N-芳基咔唑衍生物仍然是一项具有挑战性的任务。

高价碘化合物由于其非经典的化学键性质和特殊的反应活性，一直吸引着合成化学家的关注^[4]。在近年来，苯并碘氧杂环类环状高价碘试剂，因其在官能团转移反应中的优异性能，已经得到了广泛的研究^[5]。其中，三氟甲基(Togni reagents)^[6]、炔基(EBXs)^[7]和叠氮基(ABXs)^[8]环状高价碘试剂的应用最为成功(图2)。可用于氮原子转移的高价碘试剂除了ABXs试剂外，最近，Minakata课题组^[9]和Bolm课题组^[10]分别报道了含有邻

* Corresponding author. E-mail: chenchao01@mails.tsinghua.edu.cn

Received May 28, 2019; revised July 12, 2019; published online July 17, 2019.

Dedicated to the 100th anniversary of the birth of Professor Ruyi Chen.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFB0401400), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21302139, 21672120, 21871158) and the Fok Ying Tong Education Foundation of China (No. 151014).

国家重点研发计划(No. 2016YFB0401400)、国家自然科学基金(Nos. 21302139, 21672120, 21871158)和霍英东青年教师基金(No. 151014)资助项目。

图1 咔唑衍生物

Figure 1 Carbazole derivatives

苯二甲酰亚胺和磺酰胺等含氮基团的环状高价碘试剂.

图2 苯并碘氧杂环类化合物

Figure 2 Benzdioxol(on)e compounds

在此研究背景下, 结合我们课题组前期的研究工作^[1], 开发了一类基于苯并碘氧杂环结构的含有咔唑基团的高价碘试剂, 进一步利用这种试剂实现了在温和条件下的 *N*-芳基咔唑衍生物的合成. 在本工作中, 我们用乙酰氧基环状高价碘化合物和 *N*-TMS-咔唑为原料, 能够以良好的收率得到一系列稳定的咔唑基环状高价碘试剂(Scheme 1). 并且, 在一价铜的催化作用下, 这种新型高价碘试剂可以与活化的芳香底物反应, 以中等至良好的收率得到相应的咔唑衍生物.

1 结果与讨论

1.1 咔唑基环状高价碘试剂

首先, 对含咔唑基的环状高价碘试剂的合成方法进行了探究. 我们在前期的研究工作中已经发现, 当选用高价碘化合物 **1** 与 *N*-TMS-咔唑衍生物 **2** 作为原料, 干燥的乙腈作溶剂, 催化量的氟化钾作添加剂, 在室温下反应, 能够成功得到含有咔唑基团的目标高价碘化合物 **3**(表 1). 当使用咔唑的芳环没有被其它原子修饰的底物

图式1 *N*-芳基咔唑衍生物的合成Scheme 1 Synthesis of *N*-arylated carbazoles

进行反应时, 相应的目标产物 **3a** 的收率最高, 为 91%; 当咔唑底物的 3 位和 6 位的氢原子被卤素原子取代时, 能以 55%~68% 的收率获得相应的目标产物. 此外, 当咔唑的 2 位和 7 位的氢原子被溴原子取代时, 目标产物 **3f** 也能够被顺利得到. 但是, 当咔唑带有甲氧基或硝基时, 不能得到相应的高价碘产物. 此类咔唑基环状高价碘化合物在空气中稳定, 常温下几乎不溶于乙腈, 但可以溶于二氯甲烷、氯仿和二甲基亚砷等有机溶剂.

表1 高价碘试剂的拓展^a

Table 1 Scope of hypervalent iodine reagents

^a Reaction conditions: **1** (4.0 mmol), **2** (4.0 mmol), KF (10 mol%), in CH₃CN (10 mL) at room temperature. Isolated yields.

1.2 高价碘试剂参与的 *N*-芳基咔唑衍生物的合成

根据前期的研究结果, 我们发现咔唑基环状高价碘试剂在以 $(\text{CuOTf})_2\text{C}_6\text{H}_6$ 作催化剂, 乙腈为溶剂, 反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的标准条件下具有良好的反应性, 可以与各类富电子的芳烃底物发生自由基取代反应, 得到相应的 *N*-芳基化咔唑衍生物(表 2).

首先使用稠环芳烃 **4a** 分别与咔唑基环状高价碘试剂 **3a**~**3f** 在标准条件下反应, 可以分离得到苊的 1 位氢原子被咔唑基团取代的目标产物 **5aa**~**5af**, 收率为 43%~65%. 随后, 我们使用高价碘试剂 **3d** 为模板, 考察其它芳烃底物在该反应体系中的适用性. 使用萘作为底物时, 目标产物 **5b** 收率为 40%; 当在萘环的 2 位上带有给电子基团时, 能够以中等的收率选择性地得到 1 位被咔唑基团取代的产物 **5c**~**5f**, 此外, 使用苊作底物时,

可以得到 5 位被咔唑基团取代的目标产物 **5g**, 收率为 61%. 菲或蒽类底物的反应性与萘相似, 在标准条件下可以顺利得到在菲或蒽的 9 位被咔唑基团取代的产物; 特别地, 使用带有吸电子基团的 9-溴菲作为底物时, 咔唑基团可以顺利地引入溴原子的邻位, 得到目标产物 **5i**. 进一步地, 尝试使用非稠环芳香底物在该体系下进行反应, 当选用富电子芳烃底物 **4n** 和 **4o** 与咔唑高价碘试剂反应时, 可以得到相应的目标产物 **5n** 和 **5o**. 参考我们课题组前期的工作, 由于该反应经历自由基过程, 可以产生氮中心的咔唑自由基, 进而生成咔唑分子经 N—N 偶联的副产物, 降低了产物的收率. 此外, 当芳烃底物带有强吸电子基团, 例如硝基、氰基、三氟甲基或酯基时, 反应不能够顺利进行.

表 2 芳烃底物的拓展^a

Table 2 Scope of arenes

^a Reaction conditions: **3** (0.3 mmol), **4** (0.2 mmol), $(\text{CuOTf})_2\text{C}_6\text{H}_6$ (10 mol%), in CH_3CN (4 mL) at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. Isolated yield.

咪唑基环状高价碘试剂不仅可以与富电子的芳烃底物进行反应, 还可以与三苯胺及咪唑衍生物等含氮底物进行反应, 顺利地咪唑基团引入至底物分子中(表 3). 三苯胺与高价碘试剂 **3a**、**3c** 和 **3d** 反应, 以良好的收率得到产物 **5pa**~**5pc**; 但含有 2,7-二溴咪唑基团的产物收率偏低, 只有 11%. 4-溴三苯胺 **4q** 与高价碘试剂 **3d** 反应时, 以 48% 的收率得到目标产物 **5q**. 特别地, 当使用咪唑衍生物 **4r**~**4t** 作为底物时, 以中等的分离收率得到二咪唑产物 **5r**~**5t**; 如果咪唑底物含有 N—H 键则不能发生该反应. 上述几个例子表明, 咪唑基环状高价碘试剂可以与咪唑类底物发生反应, 在咪唑的 3 或 6 位再引入一个咪唑分子. 因此, 通过该方法得到的 *N*-芳基咪

表 3 含氮底物的拓展^a
Table 3 Scope of nitrogenous substrates

^a Reaction conditions: **3** (0.3 mmol), **4** (0.2 mmol), $(\text{CuOTf})_2\text{C}_6\text{H}_6$ (10 mol%), in CH_3CN (4 mL) at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. Isolated yield.

唑衍生物分子可以继续反应体系中作为底物参与反应, 这可能导致单咪唑取代的目标产物收率偏低.

基于我们课题组^[12]前期研究工作的结果并参考已有的文献报道, 我们提出了一个可能的反应机理 (Scheme 2). 首先, 咪唑基环状高价碘试剂在一价铜的作用下发生一个单电子转移反应, 产生一个氮中心的咪唑自由基 **A**, 并且同时释放出一个二价铜中间体 **B**. 接下来, 咪唑自由基 **A** 与芳烃或芳香杂环类底物发生自由基加成反应, 产生自由基中间体 **C**. 最后, 自由基中间体 **C** 在二价铜中间体 **B** 的作用下, 发生氧化反应和去质子化反应, 最终得到相应的目标产物, 并且再生出一个一价铜物种进入催化循环.

图式 2 可能的反应机理
Scheme 2 Plausible reaction mechanism

2 结论

利用新型的咪唑基环状高价碘试剂, 实现了一系列 *N*-芳基化咪唑衍生物的合成. 与传统的 C—N 偶联反应相比, 该反应无需使用预活化的底物以及苛刻的反应条件, 可以在温和的条件下得到含有多个卤素原子的产物分子, 这对于产物衍生化及应用是十分有利的. 我们相信这种新型高价碘试剂在有机合成和材料科学领域有着广阔的应用前景.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有反应均使用预干燥的 Schlenk 管在氮气氛围下进行. 柱层析使用 200~300 目硅胶(青岛海洋化工工厂). ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 使用 JEOL AL-400 MHz 核磁

共振仪在常温下测定,以 CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂, TMS 为内标. 高分辨质谱使用 Shimadzu LCMS-IT/TOF 质谱仪在正离子模式下测定.

3.2 实验方法

3.2.1 咪唑基环状高价碘试剂的合成

称取高价碘化合物 **1** (4.0 mmol, 1.0 equiv.), *N*-TMS 咪唑衍生物 **2** (4.0 mmol, 1.0 equiv.) 和氟化钾 (0.4 mmol, 0.1 equiv.) 放入 Schlenk 管中, 抽换氮气 3 次, 再加入干燥乙腈 (10 mL), 在室温下搅拌 24 h. 反应结束后, 过滤, 收集固体产物并用乙腈洗涤 (5 mL $\times$ 2). 再将所得固体溶于二氯甲烷, 搅拌 30 min, 过滤, 收集滤液, 旋干溶剂, 最后再用少量乙醚洗涤, 干燥, 可以得到相应的目标产物 **3**.

1-(9-咪唑基)-1,2-苯并碘氧杂环-3-酮(**3a**)^[11]: 黄色固体, 产率 91%. m.p. 141~142 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.25 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 8.17 (dd, $J=7.4$, 1.6 Hz, 1H), 7.77~7.61 (m, 4H), 7.48 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J=8.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.8, 145.0, 136.2, 133.0, 132.7, 131.9, 127.5, 126.5, 125.4, 121.9, 121.6, 121.2, 113.9; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{INO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 435.9805, found 435.9811.

1-(3,6-二氟-9-咪唑基)-1,2-苯并碘氧杂环-3-酮(**3b**): 黄色固体, 产率 68%. m.p. 129~130 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.20~8.11 (m, 3H), 7.77~7.65 (m, 4H), 7.36 (td, $J=9.1$, 2.7 Hz, 2H), 6.72 (d, $J=8.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.8, 158.6 (d, $J=235.4$ Hz), 142.7, 134.7 (d, $J=337.7$ Hz), 132.5, 131.9, 126.5, 125.8 (d, $J=4.0$ Hz), 125.7 (d, $J=4.1$ Hz), 121.5, 115.5, 115.5 (d, $J=9.4$ Hz), 107.7 (d, $J=24.2$ Hz); ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{INO}_2$ 448.9724, found 448.9726.

1-(3,6-二氯-9-咪唑基)-1,2-苯并碘氧杂环-3-酮(**3c**)^[11]: 黄色固体, 产率 55%. m.p. 149~150 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.46 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 8.17 (dd, $J=7.7$, 1.6 Hz, 1H), 7.76 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.67 (td, $J=7.7$, 1.7 Hz, 1H), 7.53 (dd, $J=8.7$, 2.2 Hz, 2H), 6.68 (d, $J=8.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.8, 144.3, 136.5, 133.0, 132.3, 132.0, 127.9, 126.5, 126.4, 125.8, 121.7, 121.4, 115.8; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{INO}_2$ 480.9128, found 480.9118.

1-(3,6-二溴-9-咪唑基)-1,2-苯并碘氧杂环-3-酮(**3d**)^[11]: 黄色固体, 产率 65%. m.p. 198~199 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.60 (d, $J=2.0$ Hz, 2H),

8.17 (dd, $J=7.4$, 1.7 Hz, 1H), 7.77~7.61 (m, 6H), 6.65 (d, $J=7.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.8, 144.4, 136.5, 133.0, 132.3, 132.0, 130.5, 126.5, 126.3, 124.7, 121.3, 116.2, 114.3; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{INO}_2$ 570.8098, found 570.8096.

1-(3,6-二碘-9-咪唑基)-1,2-苯并碘氧杂环-3-酮(**3e**)^[11]: 黄色固体, 产率 59%. m.p. 151~152 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.72 (d, $J=1.7$ Hz, 2H), 8.16 (dd, $J=7.4$, 1.7 Hz, 1H), 7.76 (dd, $J=8.7$, 1.9 Hz, 2H), 7.73 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.66 (td, $J=7.8$, 1.7 Hz, 1H), 7.57 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.62 (d, $J=8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.8, 144.4, 136.5, 135.9, 133.0, 132.3, 132.0, 130.6, 126.7, 126.5, 121.3, 116.5, 85.6; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{I}_3\text{NO}_2$ 664.7840, found 664.7835.

1-(2,7-二溴-9-咪唑基)-1,2-苯并碘氧杂环-3-酮(**3f**): 白色固体, 产率 56%. m.p. 183~184 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.22 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 8.18 (dd, $J=7.3$, 1.7 Hz, 1H), 8.06 (d, $J=1.7$ Hz, 2H), 7.79~7.64 (m, 2H), 7.49 (dd, $J=8.2$, 1.8 Hz, 2H), 6.78 (d, $J=8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 169.0, 146.5, 136.4, 133.0, 132.3, 131.9, 126.4, 125.0, 124.0, 123.4, 122.1, 120.8, 117.1; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{INO}_2$ 570.8098, found 570.8098.

3.2.2 *N*-芳基咪唑基环状高价碘试剂的合成

称取咪唑基环状高价碘试剂 **3** (0.2 mmol, 1.0 equiv.)、底物 **4** (0.3 mmol, 1.5 equiv.) 和 $(\text{CuOTf})_2\text{C}_6\text{H}_6$ (0.02 mmol, 0.1 equiv.) 放入 Schlenk 管中, 抽换氮气 3 次, 再加入乙腈 (4 mL), 将反应体系升温至 80 °C, 搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将反应体系冷却至室温, 向反应体系加入饱和氯化钠水溶液 (5 mL) 淬灭反应, 用二氯甲烷萃取 (5 mL $\times$ 3), 然后用无水硫酸钠干燥有机相, 过滤, 浓缩, 经硅胶色谱柱纯化, 洗脱剂为石油醚/二氯甲烷 ($V:V=50:1\sim10:1$), 分离得到目标产物 **5**.

9-(1-茛基)-咪唑(**5aa**): 白色固体, 产率 59%. m.p. 246~247 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{Chloroform}-d$) δ : 8.37 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.33~8.25 (m, 3H), 8.23~8.17 (m, 3H), 8.15~8.04 (m, 2H), 7.95 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J=9.3$ Hz, 1H), 7.42~7.31 (m, 4H), 7.08~7.02 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{Chloroform}-d$) δ : 142.6, 131.6, 131.5, 131.3, 131.2, 131.1, 128.9, 128.8, 128.4, 127.3, 126.7, 126.6, 126.2, 125.9, 125.9, 125.7, 123.5, 124.8, 122.8, 120.5, 120.0, 110.4; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}$ 367.1361, found 367.1360.

3,6-二氟-9-(1-茛基)-咪唑(**5ab**): 白色固体, 产率

62%. m.p. 206~207 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.35 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 8.25~8.17 (m, 3H), 8.10~8.02 (m, 2H), 7.96 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 7.85 (dd, $J=8.8$, 2.6 Hz, 2H), 7.49 (d, $J=9.3$ Hz, 1H), 7.10 (td, $J=9.0$, 2.6 Hz, 2H), 6.94 (dd, $J=8.9$, 4.3 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 157.8 (d, $J=237.0$ Hz), 139.8, 131.7, 131.2, 131.0, 130.6, 129.0, 128.8, 128.6, 127.2, 126.7, 126.5, 126.1, 126.0, 125.9, 125.7, 124.7, 123.4 (dd, $J=9.5$, 4.0 Hz), 122.3, 114.6 (d, $J=25.5$ Hz), 111.3 (d, $J=9.3$ Hz), 106.3 (d, $J=24.1$ Hz); ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}$ 403.1173, found 403.1168.

3,6-二氯-9-(1-苊基)-咔唑(**5ac**): 白色固体, 产率 65%. m.p. 224~225 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.36 (dd, $J=8.2$, 1.6 Hz, 1H), 8.31 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.22 (dt, $J=7.5$, 3.0 Hz, 3H), 8.16 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 8.07 (ddd, $J=17.9$, 7.9, 1.6 Hz, 2H), 7.97 (dd, $J=9.2$, 1.4 Hz, 1H), 7.43 (dd, $J=9.2$, 1.6 Hz, 1H), 7.32 (dd, $J=8.8$, 2.0 Hz, 2H), 6.94 (dd, $J=8.7$, 1.5 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 141.4, 131.9, 131.3, 131.0, 130.0, 129.2, 128.7, 128.7, 127.3, 127.0, 126.8, 126.4, 126.3, 126.1, 126.0, 125.9, 125.7, 124.6, 123.6, 122.1, 120.4, 111.7; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}$ 435.0582, found 435.0582.

3,6-二溴-9-(1-苊基)-咔唑(**5ad**): 白色固体, 产率 65%. m.p. 213~214 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.38~8.28 (m, 4H), 8.26~8.17 (m, 3H), 8.12~8.01 (m, 2H), 7.96 (dd, $J=9.2$, 1.4 Hz, 1H), 7.48~7.37 (m, 3H), 6.89 (dd, $J=8.7$, 1.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 141.5, 131.9, 131.2, 131.0, 129.9, 129.7, 129.2, 128.8, 128.6, 127.2, 126.8, 126.3, 126.3, 126.1, 125.9, 125.7, 124.6, 124.0, 123.5, 122.0, 113.3, 112.1; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ 524.9551, found 524.9553.

3,6-二碘-9-(1-苊基)-咔唑(**5ae**): 白色固体, 产率 43%. m.p. 256~257 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.52 (s, 2H), 8.35 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.25~8.16 (m, 3H), 8.08 (td, $J=7.9$, 1.3 Hz, 1H), 8.02 (dd, $J=8.0$, 1.5 Hz, 1H), 7.97~7.92 (m, 1H), 7.60 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.40 (dd, $J=9.2$, 1.4 Hz, 1H), 6.82~6.76 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 141.7, 135.2, 131.9, 131.2, 131.0, 129.7, 129.6, 129.2, 128.8, 128.6, 127.2, 126.8, 126.3, 126.3, 126.1, 125.9, 125.7, 124.6, 124.5, 122.0, 112.6, 83.2; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{N}$ 618.9294, found 618.9297.

2,7-二溴-9-(1-苊基)-咔唑(**5af**): 白色固体, 产率 55%. m.p. 208~209 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.38 (dd, $J=8.1$, 2.5 Hz, 1H), 8.32 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.22 (dd, $J=8.2$, 5.5 Hz, 3H), 8.12~7.98 (m, 5H), 7.48~7.43 (m, 3H), 7.15 (d, $J=1.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 143.5, 132.1, 131.2, 131.0, 129.5, 128.9, 128.7, 127.2, 126.8, 126.5, 126.3, 126.2, 125.9, 125.8, 125.1, 124.6, 123.8, 121.9, 121.8, 121.7, 120.3, 113.6; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ 524.9551, found 524.9548.

3,6-二溴-9-(1-萘基)-咔唑(**5b**): 白色固体, 产率 40%. m.p. 165~166 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.27 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.72~7.65 (m, 1H), 7.62~7.52 (m, 2H), 7.44 (dd, $J=8.7$, 1.9 Hz, 2H), 7.35 (ddd, $J=8.2$, 6.9, 1.1 Hz, 1H), 7.14 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 141.2, 135.0, 133.1, 130.7, 129.7, 129.6, 128.8, 127.5, 127.1, 126.8, 126.0, 123.9, 123.4, 123.0, 113.2, 112.1; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{N}$ 450.9394, found 450.9395.

3,6-二溴-9-(2-甲氧基-1-萘基)-咔唑(**5c**): 淡黄色固体, 产率 48%. m.p. 164~165 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.27 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.45~7.38 (m, 3H), 7.31 (dd, $J=8.5$, 6.8 Hz, 1H), 7.01 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 6.77 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.76 (d, $J=1.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 154.5, 140.7, 132.2, 131.1, 129.5, 129.4, 128.5, 128.0, 124.6, 124.0, 123.3, 122.1, 117.4, 114.0, 112.9, 112.1, 56.7; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NO}$ 480.9500, found 480.9498.

3,6-二溴-9-(2-甲硫基-1-萘基)-咔唑(**5d**): 白色固体, 产率 34%. m.p. 180~181 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.29 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.49~7.41 (m, 3H), 7.30 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 139.8, 138.2, 132.1, 131.6, 130.3, 129.6, 128.5, 128.3, 127.5, 126.1, 124.0, 123.6, 123.0, 121.9, 113.3, 112.0, 14.9; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NS}$ 496.9271, found 496.9266.

3,6-二溴-9-(2,7-二甲氧基-1-萘基)-咔唑(**5e**): 黄色固体, 产率 50%. m.p. 157~158 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.25 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J=8.6$, 1.9 Hz, 2H), 7.30 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J=9.0$, 2.5 Hz,

1H), 6.79 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.26 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 159.6, 155.1, 140.5, 133.7, 130.7, 130.2, 129.3, 124.9, 124.0, 123.3, 117.4, 116.5, 112.8, 112.2, 111.0, 100.3, 56.5, 55.3; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NO}_2$ 510.9606, found 510.9602.

3,6-二溴-9-(6-溴-2-二甲氧基-1-萘基)-咔唑(**5f**): 白色固体, 产率 69%. m.p. 206~207 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.27 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 8.10 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J=8.7$, 1.9 Hz, 2H), 7.35 (dd, $J=8.9$, 1.9 Hz, 1H), 6.90 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.76 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 154.7, 140.5, 131.3, 130.7, 130.4, 130.1, 129.5, 124.0, 124.0, 123.4, 118.4, 117.6, 115.0, 113.1, 111.9, 56.6; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}$ 558.8605, found: 558.8603.

3,6-二溴-9-(5-萘基)-咔唑(**5g**): 淡黄色固体, 产率 61%. m.p. 153~154 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.27 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.48~7.42 (m, 3H), 7.39~7.34 (m, 2H), 7.32 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 3.54 (s, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 147.8, 146.8, 141.0, 140.8, 129.4, 129.1, 128.8, 128.7, 128.1, 123.8, 123.3, 120.5, 119.5, 118.5, 112.9, 112.1, 31.0, 30.5; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ 476.9551, found 476.9554.

3,6-二溴-9-(9-菲基)-咔唑(**5h**): 白色固体, 产率 59%. m.p. 160~161 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.83 (t, $J=9.0$ Hz, 2H), 8.29 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.81 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.71 (q, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.47~7.38 (m, 3H), 7.15 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J=8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 141.2, 131.9, 131.7, 131.5, 130.8, 129.6, 129.2, 129.1, 128.1, 128.0, 127.8, 127.6, 127.5, 123.9, 123.8, 123.5, 123.4, 123.0, 113.2, 112.1; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ 500.9551, found 500.9548.

3,6-二溴-9-(10-溴-9-菲基)-咔唑(**5i**): 白色固体, 产率 37%. m.p. 181~182 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.83 (t, $J=9.2$ Hz, 2H), 8.58~8.49 (m, 1H), 8.32 (d, $J=2.3$ Hz, 2H), 7.93~7.68 (m, 3H), 7.49~7.34 (m, 3H), 7.00 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.80 (dd, $J=9.0$, 3.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 139.9, 131.7, 131.2, 130.9, 130.5, 130.0, 129.8, 129.6, 129.0, 128.4, 128.4, 128.3, 126.1, 124.2, 124.0, 123.7, 123.5, 123.1,

113.6, 112.1; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{N}$ 578.8656, found 578.8656.

3,6-二溴-9-(9-萘基)-咔唑(**5j**): 白色固体, 产率 38%. m.p. 209~210 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.73 (d, $J=3.9$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J=2.8$ Hz, 2H), 8.18 (dd, $J=9.6$, 3.5 Hz, 2H), 7.53 (td, $J=7.4$, 6.9, 3.5 Hz, 2H), 7.42~7.29 (m, 4H), 7.21~7.13 (m, 2H), 6.62 (dt, $J=8.7$, 2.8 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 141.6, 132.1, 129.8, 129.0, 127.6, 126.1, 123.9, 123.5, 123.0, 113.3, 112.2; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ 500.9551, found 500.9554.

3,6-二溴-9-(10-苯基-9-萘基)-咔唑(**5k**): 白色固体, 产率 62%. m.p. 217~218 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.39 (s, 2H), 7.84 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.65 (dd, $J=13.1$, 7.0 Hz, 3H), 7.57 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.44~7.36 (m, 4H), 7.31 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.73 (d, $J=8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 141.7, 139.8, 138.2, 131.2, 130.8, 129.8, 129.5, 128.7, 128.1, 127.9, 127.4, 127.3, 125.9, 123.9, 123.6, 122.9, 113.3, 112.3; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ 576.9864, found 576.9870.

3,6-二溴-9-(3-萘基)-咔唑(**5l**): 黄色固体, 产率 50%. m.p. 214~215 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.26 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 8.06 (dd, $J=7.1$, 2.4 Hz, 1H), 7.95 (qd, $J=5.7$, 2.6 Hz, 3H), 7.69 (dd, $J=7.2$, 2.3 Hz, 1H), 7.51~7.40 (m, 5H), 7.22 (dd, $J=8.2$, 2.2 Hz, 1H), 7.03 (dd, $J=8.7$, 2.3 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 141.4, 139.9, 138.8, 138.2, 137.8, 134.0, 133.0, 129.6, 129.2, 128.4, 128.3, 128.2, 127.5, 124.0, 123.3, 123.1, 122.0, 122.0, 121.1, 120.4, 113.3, 112.1; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ 524.9551, found 524.9556.

3,6-二溴-9-(2-三苯基)-咔唑(**5m**): 白色固体, 产率 22%. m.p. 194~195 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.87 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.71 (dt, $J=6.0$, 3.2 Hz, 1H), 8.63 (dt, $J=7.3$, 3.5 Hz, 1H), 8.54 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.27 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 7.79 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.73 (dt, $J=6.3$, 3.5 Hz, 2H), 7.58 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.43~7.34 (m, 3H), 7.01 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.82 (dd, $J=8.4$, 6.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform- d) δ : 139.4, 133.5, 133.2, 130.7, 130.5, 129.8, 129.7, 129.6, 128.2, 127.9, 127.8, 127.7, 127.3, 125.5, 124.5, 124.4, 123.9, 123.6, 123.4, 123.4, 113.5, 112.3; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{N}$ 550.9707, found 550.9707.

3,6-二溴-9-(3,4-二甲氧基苯基)-咔唑(**5n**): 白色固体, 产率 14%. m.p. 198~199 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.19 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $J=8.6, 2.0$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.08~7.01 (m, 2H), 6.94 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.88 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 150.2, 149.1, 140.5, 129.6, 129.5, 123.8, 123.3, 119.7, 113.0, 111.9, 111.6, 110.6, 56.3, 56.3; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NO}_2$ 460.9449, found 460.9446.

3,6-二溴-9-(2,4,6-三甲氧基苯基)-咔唑(**5o**): 白色固体, 产率 19%. m.p. 212~213 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.17 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 7.45 (dd, $J=8.7, 1.9$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.62 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 161.7, 158.3, 140.6, 129.0, 123.8, 123.1, 112.4, 111.9, 106.0, 91.3, 56.0, 55.8; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NO}_3$ 490.9555, found 490.9558.

4-(9-咔唑基)-*N,N*-二苯基苯胺(**5pa**): 白色固体, 产率 61%. m.p. 176~177 °C (文献值^[13]: m.p. 172~174 °C); ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.17 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.49~7.39 (m, 5H), 7.38~7.21 (m, 13H), 7.11 (t, $J=7.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 147.6, 147.2, 141.2, 131.5, 129.6, 128.0, 126.0, 124.9, 124.1, 123.5, 123.3, 120.4, 119.8, 110.0; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2$ 410.1783, found 410.1786.

4-(3,6-二氯-9-咔唑基)-*N,N*-二苯基苯胺(**5pb**): 白色固体, 产率 44%. m.p. 214~215 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.03 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 7.41~7.29 (m, 10H), 7.27~7.20 (m, 6H), 7.12 (t, $J=7.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 147.8, 147.5, 140.0, 130.3, 129.7, 127.8, 126.8, 125.6, 125.1, 123.8, 123.7, 123.4, 120.2, 111.3; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 478.1004, found 478.1005.

4-(3,6-二溴-9-咔唑基)-*N,N*-二苯基苯胺(**5pc**): 棕色固体, 产率 48%. m.p. 225~226 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.18 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $J=8.7, 1.9$ Hz, 2H), 7.36~7.18 (m, 15H), 7.10 (t, $J=7.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 147.8, 147.4, 140.2, 130.1, 129.7, 129.4, 127.8, 125.1, 123.9, 123.9, 123.6, 123.3, 113.0, 111.7; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2$ 567.9973, found 567.9978.

4-(2,7-二溴-9-咔唑基)-*N,N*-二苯基苯胺(**5pd**): 白色固体, 产率 11%. m.p. 168~169 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.93 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=1.8$

Hz, 2H), 7.42~7.33 (m, 6H), 7.29 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.26~7.22 (m, 6H), 7.12 (t, $J=7.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 148.1, 147.4, 142.3, 129.7, 129.6, 128.0, 125.3, 123.9, 123.6, 123.5, 121.7, 121.6, 120.0, 113.2; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2$ 567.9973, found 567.9976.

4-溴-*N*-(4-(3,6-二溴-9-咔唑基)苯基)-*N*-苯基苯胺(**5q**): 白色固体, 产率 48%. m.p. 198~199 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.18 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 7.51 (dd, $J=8.8, 1.9$ Hz, 2H), 7.45~7.39 (m, 2H), 7.38~7.17 (m, 10H), 7.14 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.11~7.04 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 147.3, 147.0, 146.6, 140.1, 132.7, 130.7, 129.9, 129.4, 127.9, 126.1, 125.3, 124.3, 124.1, 123.9, 123.3, 116.1, 113.1, 111.7; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{N}_2$ 645.9078, found 645.9073.

3',6'-二溴-9-乙基-3,9'-二咔唑(**5r**): 白色固体, 产率 37%. m.p. 168~169 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.23 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 8.17 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 8.09~8.05 (m, 1H), 7.62~7.47 (m, 6H), 7.28 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 4.48 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.53 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 141.0, 140.7, 139.4, 129.4, 127.8, 126.7, 124.9, 124.0, 123.7, 123.2, 122.5, 120.8, 119.6, 112.8, 111.8, 109.7, 109.0, 38.0, 14.1; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2$ 517.9816, found 517.9815.

3',6'-二溴-9-苯基-3,9'-二咔唑(**5s**): 棕色固体, 产率 35%. m.p. 203~204 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.23 (d, $J=1.9$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 8.10 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.72~7.62 (m, 4H), 7.61~7.47 (m, 6H), 7.43 (dd, $J=8.6, 2.0$ Hz, 1H), 7.33 (ddd, $J=8.1, 5.0, 3.0$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J=8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 141.7, 140.9, 140.3, 137.3, 130.2, 129.4, 128.9, 128.1, 127.3, 127.0, 125.2, 124.5, 123.7, 123.3, 122.8, 120.7, 120.6, 119.4, 112.9, 111.7, 111.2, 110.4; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2$ 565.9816, found 565.9819.

3',6',6'-三溴-9-苯基-3,9'-二咔唑(**5t**): 棕色固体, 产率 42%. m.p. 255~256 °C; ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.22 (s, 3H), 8.16 (s, 1H), 7.72~7.42 (m, 10H), 7.33 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J=8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 140.8, 140.7, 140.5, 136.9, 130.4, 129.7, 129.5, 129.4, 128.5, 127.2, 125.9, 124.5, 123.9, 123.5, 123.4, 123.3, 119.5, 113.4, 113.0, 111.9, 111.6, 111.5; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{N}_2$ 643.8921, found 643.8922.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a~3f** 和 **5aa~5t** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C 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] (a) Knölker, H.-J.; Reddy, K. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303.
(b) Schmidt, A. W.; Reddy, K. R.; Knölker, H.-J. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3193.
- [2] (a) Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès D.; Siove, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 761.
(b) Zhang, F.-F.; Zhou, C.-H.; Yan, J.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 783 (in Chinese).
(张飞飞, 周成合, 颜建平, 有机化学, **2010**, *30*, 783.)
(c) Su, Y.-M.; Lin, H.-J.; Li, W.-M. *Prog. Chem.* **2015**, *27*, 1384 (in Chinese).
(苏玉苗, 林海娟, 李文木, 化学进展, **2015**, *27*, 1384.)
(d) Sadiq, Z.; Hussain, E. A.; Naz, S. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2017**, *14*, 469.
- [3] (a) Ley, S. V.; Thomas A. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400.
(b) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337.
(c) Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534.
(d) Bariwalab, J.; Eycken E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9283.
(e) Heravi, M. M.; Kheilkordi, Z.; Zadsirjan, V.; Heydari M.; Mal-mir, J. *Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17.
- [4] (a) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2523.
(b) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299.
(c) Yoshimura, A.; Zhdankin, V. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3328.
(d) Duan, Y.-N.; Jiang, S.; Han, Y.-C.; Sun, B.; Zhang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1973 (in Chinese).
(段亚南, 姜山, 韩永超, 孙博, 张弛, 有机化学, **2016**, *36*, 1973.)
- [5] (a) Zhdankin, V. V. *Curr. Org. Synth.* **2005**, *2*, 121.
(b) Brand, J. P.; González, D. F.; Nicolai, S.; Waser, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 102.
(c) Waser, J. *Synlett* **2016**, *27*, 2761.
(d) Li, Y.-F.; Hari, D. P.; Vita, M. V.; Waser, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 4436.
(e) Hari, D. P.; Caramenti P.; Waser, J. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3212.
- [6] (a) Kietlsch, I.; Eisenberger, P.; Togni, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 754.
(b) Parsons, A. T.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9120.
(c) Mejía, E.; Togni, A. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 521.
- [7] (a) Brand, P. J.; Charpentier, J.; Waser J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *48*, 9346.
(b) Liu, X.; Wang, Z.; Cheng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14330.
(c) Finkbeiner, P.; Kloeckner, U.; Nachtsheim, B. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4949.
- [8] (a) Deng, Q.-H.; Bleith, T.; Wadepohl, H.; Dade, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5356.
(b) Sharma, A.; Hartwig, J. F. *Nature* **2015**, *46*, 600.
- [9] Kiyokawa, K.; Kosaka, T.; Kojima, T.; Minakata, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13719.
- [10] (a) Wang, H.; Zhang, D.; Sheng, H.; Bolm, C. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11854.
(a) Wang, H.; Zhang, D.; Sheng, H.; Bolm, C. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 14942.
- [11] Lan, T.-L.; Qin, H.-J.; Chen, W.-T.; Liu, W.; Chen, C. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, DOI:10.1016/j.cclet.2019.07.031.
- [12] (a) Cai, S.-J.; Chen, C.; Sun, Z.-L.; Xi, C.-J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4552.
(b) Gao, X.-Y.; Geng, Y.; Han, S.-J.; Liang, A.-P.; Li, J.-Y.; Zou, D.-P.; Wu, Y.-S.; Wu, Y.-J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3732.
- [13] Hsiao, S.-H.; Wang, H.-M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 43470

(Zhao, C.)