深共融溶剂中合成 2,4-二取代喹啉衍生物

陈国庆^{a,b} 谢宗波^{*,a,b} 刘一帅^b 孟佳^b 乐长高^{*,a,b}^(a) 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室 南昌 330013)^(b) 东华理工大学应用化学系 南昌 330013)

摘要 在氯化胆碱和氯化锌组成的深共融溶剂中,以 2-氨基苯乙酮和芳香炔烃为原料,通过环化偶联反应,合成了一系列 2,4-二取代喹啉衍生物;当 $n(\text{氯化胆碱}) : n(\text{氯化锌}) = 1 : 2$, 反应温度为 80 °C 时,反应 3 h 即获得高达 98% 的产率. 该方法无需额外添加催化剂,而且反应条件温和、操作简单、底物范围较广泛.

关键词 深共融溶剂; 氯化胆碱; 氯化锌; 环化偶联; 2,4-二取代喹啉

Synthesis of 2,4-Disubstituted Quinolines in Deep Eutectic Solvents

Chen, Guoqing^{a,b} Xie, Zongbo^{*,a,b} Liu, Yishuai^b Meng, Jia^b Le, Zhanggao^{*,a,b}^(a) State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013)^(b) Department of Applied Chemistry, East China University of Technology, Nanchang 330013)

Abstract In the deep eutectic solvent which composed of choline chloride and zinc chloride, a series of 2,4-disubstituted quinolines were synthesized via cyclization coupling of 2-aminoacetophenone and aromatic alkyne. When the molar ratio of choline chloride and zinc chloride was 1 : 2, the yield up to 98% was achieved at 80 °C for 3 h. The method does not need additional catalyst, and has the advantages of mild reaction conditions, simple operation and a wide range of substrates.

Keywords deep eutectic solvent; choline chloride; zinc chloride; cyclization coupling; 2,4-disubstituted quinoline

喹啉及其衍生物是含氮杂环化合物中最重要的成员之一,是许多天然产物、药物制剂和功能材料的关键结构单元^[1]. 喹啉环结构广泛存在于抗肿瘤、抗疟疾、抗真菌、镇痛等活性的药物中^[2]. 因此,如何高效地构建喹啉环是人们研究的热点. 用于合成喹啉及其衍生物的方法有多种,从喹啉环的构成角度来看,主要合成方法有三种:第一种是以单取代苯胺和三碳化合物为原料,如 Skraup 反应^[3]、Doebner-von Miller 反应^[4]、Conrad-Limpach 反应^[5]、Combes 反应^[6]等;第二种是以邻取代苯胺和二碳化合物为原料,如 Friedländer 反应^[7]、Pfitzinger 反应^[8]、Niemantowski 反应^[9]等;第三种是以苯胺与二碳化合物以及单碳化合物为原料,主要以 3A 反应(通过胺、醛、炔三种原料合成喹啉化合物的反应)为主^[10],部分合成路线见 Scheme 1^[11~16]. 其中 Friedländer 合成法是利用邻氨基苯甲醛(或酮)与另一分子醛或酮发生环化反应来合成喹啉类似物,是最简单、

最直接,也是改进最多的方案之一^[17]. 然而,这些方法大多存在反应条件苛刻、成本高、使用有机溶剂与底物适用性低等不足. 因此,探索、开发绿色、高效的合成方法具有十分重要的意义.

深共融溶剂(Deep Eutectic Solvent, DES)是由两种或多种物质通过分子间氢键相互缔合熔融而形成的稳定溶剂(主要选取季铵盐或季磷盐为氢键接受体,有机酸、醇等为氢键给予体),其熔点低于原料熔点^[18]. DES 是一种具有不易燃、不易挥发、无毒、廉价易得、大都可生物降解等特点的反应溶剂^[19],符合绿色溶剂的标准,应用前景广泛. 自 DES 被发现以来,其在有机合成,如加成^[20]、取代^[21]、环化^[22]、缩合^[23]、氧化^[24]、还原^[25]、电化学^[26]、材料化学^[27]、生物催化^[28]、溶解性^[29]和吸收分离^[30]等诸多领域中,取得了良好的效果^[31]. 本文以深共融溶剂为反应溶剂,以 2-氨基苯乙酮与苯乙炔为原料,在无其它添加剂的情况下,绿色、高效地合成了一

* Corresponding authors. E-mail: zbxie@ecut.edu.cn; zhgle@ecut.edu.cn

Received May 19, 2019; revised July 20, 2019; published online September 5, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21462001, 11765002), and the Science and Technology Projects of Jiangxi Province (Nos. 20161BCB24006, 20181BAB203019).

国家自然科学基金(Nos. 21462001, 11765002)、江西省科技计划(Nos. 20161BCB24006, 20181BAB203019)资助项目.

系列 2,4-二取代喹啉衍生物.

图式 1 2,4-二取代喹啉的各种常见合成方法

Scheme 1 Synthetic routes of 2,4-disubstituted quinolines

1 结果与讨论

首先选择 2-氨基苯乙酮和苯乙炔为模板反应的底物, 试验了在几种胆碱类深共融溶剂中的效果, 结果如表 1 所示. 在 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{氯化锌})=1:2$ 组成的 DES 中, 反应 3 h 即可得到 85% 的产率; 而在 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{草酸})=1:1$ 形成的 DES 中, 并没有检测到目标产物; 而在其它的 DES 中, 虽然有目标产物生成, 但相对于在 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{氯化锌})=1:2$ 中组成的 DES 来说产率较低. 因此, 选择了以 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{氯化锌})=1:2$ 组成的 DES 为最佳反应溶剂.

表 1 不同组成的深共融溶剂对反应产率的影响^a

Table 1 Effect of DESs on the yield^a

Entry	DES	Yield ^b /%
1	氯化胆碱/尿素($n:n=1:3.5$)	10
2	氯化胆碱/柠檬酸($n:n=1:1$)	16
3	氯化胆碱/草酸($n:n=1:1$)	Trace
4	氯化胆碱/对甲苯磺酸($n:n=1:1$)	15
5	氯化胆碱/氯化锌($n:n=1:2$)	85
6	氯化胆碱/葡萄糖($n:n=1:1$)	10

^a Reaction condition: 0.3 mmol of 2-aminoacetophenone, 0.36 mmol of phenylacetylene, 1 mL of DES, the reaction mixture was stirred in oil bath at 80 °C for 3 h. ^b Yields of pure products isolated by chromatography.

在前期实验中, 我们发现苯乙炔在 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{氯化锌})=1:2$ 所组成的 DES 中会发生自身反应, 从而导致 2-氨基苯乙酮反应不完全. 因此, 反应物的物质的量的比进行了调整, 结果如表 2 所示. 当 2-氨基苯乙酮的物质的量高于苯乙炔时, 产率最高仅为 79%; 当 2-氨基苯乙酮的物质的量低于苯乙炔时, 产率明显上升; 而当两者的比例达到 1:2 时, 产率可达 92%. 继续增加苯乙炔的物质的量, 产率不再上升(93%).

以 DES 为反应溶剂时黏度较大, 向其添加一些其

表 2 2-氨基苯乙酮与苯乙炔的物质的量的比对反应产率的影响^a

Table 2 Effect of the molar ratios of 2-aminoacetophenone to phenylacetylene on the yield

Entry	$n(2\text{-aminoacetophenone}):n(\text{phenylacetylene})$	Yield ^b /%
1	3:1	78
2	2:1	79
3	1:1	66
4	1:1.5	85
5	1:2	92
6	1:3	93

^a Reaction condition: 2-aminoacetophenone, phenylacetylene, 1 mL of DES, the reaction mixture was stirred in oil bath at 80 °C for 3 h. ^b Yields of pure products isolated by chromatography.

它溶剂, 可以降低体系的黏度; 但加入的溶剂可能会破坏 DES 自身的氢键体系, 从而影响其物理化学性质, 降低反应活性. 在 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{氯化锌})=1:2$ 组成的 DES 中加入了一些溶剂来探索其对反应效果的影响. 结果如表 3 所示, 不加其它溶剂时产率可达 90%, 而添加溶剂会降低反应的活性, 抑制反应的进行; 而加入 1 mL 水时, 反应 3 h 后并没有检测到目标产物. 鉴于此, 我们认为 DES 在反应中不仅仅作为一种溶剂, 而且还具有催化功能, 而添加其它溶剂会破坏深共融溶剂的催化性能, 降低反应活性. 因此, 我们选用不添加任何溶剂的 DES 为反应溶剂进行研究.

表 3 添加溶剂对反应产率的影响^a

Table 3 Effect of addition solvent on the yield^a

Entry	Solvent	Yield ^b /%
1	丙酮	19
2	乙腈	33
3	乙醇	46
4	水	Trace
5	1,2-二氯乙烷	30
7	—	90

^a Reaction condition: 0.3 mmol of 2-aminoacetophenone, 0.6 mmol of phenylacetylene, 1 mL of DES, the reaction mixture was stirred in oil bath at 80 °C for 3 h. ^b Yields of pure products isolated by chromatography.

在本实验中, 温度不仅影响反应的速率, 也会影响深共融溶剂的黏度(温度越高, 黏度越低). 探究温度对反应的影响的结果如图 1 所示. 反应条件: 0.3 mmol 2-氨基苯乙酮, 0.6 mmol 苯乙炔, 1 mL 由 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{氯化锌})=1:2$ 组成的 DES, 在不同温度的油浴中搅拌 3 h, 得到柱色谱分离产率. 随着反应温度的升高, 产率也随之增加; 当反应温度达到 80 °C 时, 继续升高温度, 产率基本保持不变. 因此, 选择 80 °C 为最佳反应温度.

对反应时间进行优化的结果如图 2 所示. 反应条件: 0.3 mmol 2-氨基苯乙酮, 0.6 mmol 苯乙炔, 1 mL 由 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{氯化锌})=1:2$ 组成的 DES, 80 °C 的油浴中

图1 温度对反应的影响

Figure 1 Effect of temperature on the yield

搅拌一定的时间, 得到柱色谱分离产率. 当反应时间少于 3 h 时, 产率随时间几乎成直线上升; 当反应超过 3 h 后, 继续延长反应时间, 产率并无明显变化. 因此, 选择 3 h 为该反应的最佳时间.

最后, 选用了一系列带有取代基的 2-氨基苯乙酮和苯乙炔反应, 以考察该实验方法的底物适用性. 由表 4 可知, 由 $n(\text{氯化胆碱}):n(\text{氯化锌})=1:2$ 所组成的 DES 对喹啉类衍生物的合成具有较好的底物适用性. 一系列 2-氨基苯乙酮与取代苯乙炔反应时, 均能得到较好的产

图2 时间对产率的影响

Figure 2 Effect of time on the yield

率. 其中连有给电子基团的炔烃, 反应产率普遍较高 (Table 4, Entries 2~4), 最高产率可达 98%; 而含氟的吸电子炔烃中, 对位含氟炔烃的产率明显高于对位和间位的含氟炔烃 (Table 4, Entries 5~7); 对于同一主族的氟、氯、溴三种取代基来说, 产率逐渐降低 (Table 4, Entry 5, Entries 8, 9). 而对于含有取代基的 2-氨基苯乙酮来说, 取代基并不会明显影响反应的产率 (Table 4, Entries 10~12).

表4 深共融溶剂合成喹啉衍生物^a

Table 4 Synthesis of quinoline derivatives in DES

Entry	1	2	3	Yield ^b /%
1				93
2				95
3				98
4				94

续表

Entry	1	2	3	Yield ^b /%
5				91
6				63
7				63
8				88
9				77
10				85
11				90
12				89

^a Reaction condition: 0.3 mmol of functionalized 2-aminoacetophenone, 0.6 mmol of functionalized phenylacetylene, 1 mL of DES, the reaction mixture was stirred in oil bath at 80 °C for 3 h. ^b Yields of pure products isolated by chromatography.

2 结论

本文以氯化胆碱和氯化锌组成的深共熔溶剂为反应介质, 建立了一种合成喹啉类化合物的绿色、高效方法. 该方法具有较为宽泛的底物范围, 一系列取代苯乙酮和取代苯乙炔均能进行反应; 不需要添加催化剂和有机溶剂, 反应时间较短, 符合绿色化学理念.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker Avance-500 型核磁共振仪, LC-TOF MS-MS (ESI) 高分辨质谱仪, DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器. 所用试剂均为市售分析纯, 且使用前未经任何处理.

3.2 实验方法

向 10 mL 具塞试管中加入 0.3 mmol 2-氨基苯乙酮、0.6 mmol 苯乙炔、1 mL 由 $n(\text{氯化胆碱}) : n(\text{氯化锌}) = 1 : 2$ 组成的 DES, 在 80 °C 油浴中反应 3 h. 反应完成后, 用乙酸乙酯萃取 5 次, 有机相经减压浓缩后得到粗产物, 再经柱色谱分离 [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 5 : 1$] 得到纯的产品.

4-甲基-2-苯基喹啉(**3a**): 产率 93%. 黄色固体, m.p. 61~62 °C (Lit.^[32] 62~63 °C); ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.30~8.23 (m, 2H), 8.07 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 8.02 (s, 1H), 7.79~7.73 (m, 1H), 7.60 (dd, $J=11.5$, 4.5 Hz, 1H), 7.55 (dd, $J=10.0$, 4.5 Hz, 2H), 7.52~7.46 (m, 1H), 2.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.67, 147.46, 145.20, 138.76, 129.69, 129.60, 129.50, 128.79, 127.17, 126.92, 126.24, 124.11, 119.18, 18.46; IR (KBr) ν : 2923, 1509, 1281, 1238, 762 cm^{-1} .

4-甲基-2-(3-甲基苯基)喹啉(**3b**): 产率 95%. 淡黄色固体, m.p. 77~78 °C (Lit.^[32] 77~78 °C); ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.23 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.95 (dd, $J=13.0$, 8.0 Hz, 2H), 7.73 (dd, $J=8.5$, 7.0 Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.53 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 2.72 (s, 3H), 2.50 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 157.22, 148.05, 144.75, 139.73, 138.42, 130.19, 130.02, 129.31, 128.68, 128.22, 127.22, 125.96, 124.68, 123.63, 119.88, 21.63, 19.01. IR (KBr) ν : 3059, 2922, 1580, 1573, 1484, 747 cm^{-1} .

4-甲基-2-(4-甲氧基苯基)喹啉(**3c**): 产率 98%. 黄色固体, m.p. 110~112 °C (Lit.^[32] 110~112 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.14 (t, $J=9.5$ Hz, 3H), 7.96 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.70 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.51 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 160.75, 156.68, 148.19, 144.68, 132.42, 130.11, 129.34, 128.91, 127.07, 125.74, 123.69, 119.38, 114.22, 55.46, 19.13; IR (KBr) ν : 2924, 1599, 1504, 742 cm^{-1} .

4-甲基-2-(3-甲氧基苯基)喹啉(**3d**)^[33]: 产率 94%, 黄色粘稠液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.20 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.80~7.76 (m, 1H), 7.74~7.66 (m, 3H), 7.53 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J=8.5$, 3.0 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 2.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 160.12, 156.90, 148.08, 144.90, 141.35, 130.32, 129.82, 129.41, 127.39, 126.14, 123.70, 120.04, 119.93, 115.34, 112.66, 55.47, 19.10; IR (KBr) ν : 2941, 1595, 1514, 759 cm^{-1} .

4-甲基-2-(4-氟苯基)喹啉(**3e**)^[33]: 产率 91%, 淡黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.18~8.10 (m, 3H), 7.95 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.72 (dd, $J=11.0$, 4.0 Hz, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.52 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J=12.0$, 5.0 Hz, 2H), 2.70 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 163.73 (d, $J=248.5$ Hz), 155.89, 148.02, 145.04, 135.91 (d, $J=3.0$ Hz), 130.16, 129.49, 129.38 (d, $J=8.5$ Hz), 127.15, 126.11, 123.68, 119.38, 115.71 (d, $J=21.5$ Hz), 19.04; IR (KBr) ν : 3057, 2943, 1605, 1550, 1502, 752 cm^{-1} .

4-甲基-2-(3-氟苯基)喹啉(**3f**)^[33]: 产率 63%, 黄色粘稠液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.18 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.91 (dd, $J=9.5$, 1.5 Hz, 2H), 7.73 (t, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.55 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.47 (td, $J=7.5$, 6.0 Hz, 1H), 7.18~7.12 (m, 1H), 2.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 163.38 (d, $J=245.5$ Hz), 155.61 (d, $J=2.5$ Hz), 148.03, 145.25, 142.14 (d, $J=7.5$ Hz), 130.35, 130.29, 129.62, 127.48, 126.44, 123.74, 123.12 (d, $J=3.0$ Hz), 119.57, 116.13 (d, $J=21.5$ Hz), 114.51 (d, $J=23.0$ Hz), 19.13; IR (KBr) ν : 3061, 2913, 1595, 1547, 1490, 758 cm^{-1} .

4-甲基-2-(2-氟苯基)喹啉(**3g**): 产率 63%, 无色粘稠液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.20 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.07 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.76~7.70 (m, 2H), 7.56 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.42 (dd, $J=14.0$, 9.0 Hz, 1H), 7.31 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.20 (dd, $J=11.0$, 8.0 Hz, 1H), 2.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 160.72 (d, $J=249.5$ Hz), 153.84 (d, $J=2.0$ Hz), 148.12, 144.38, 131.55 (d, $J=3.0$ Hz), 130.73 (d, $J=8.5$ Hz), 130.27, 129.37, 128.15 (d, $J=12.0$ Hz), 127.30, 126.42, 124.72 (d, $J=3.5$ Hz), 123.71, 123.15 (d, $J=7.5$ Hz), 116.23 (d, $J=23.0$ Hz), 18.99; IR (KBr) ν : 3061, 2922, 1590, 1547, 1494, 764 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FN} [\text{M}+\text{H}^+]$ 238.0954, found 238.1025.

4-甲基-2-(4-氯苯基)喹啉(**3h**): 产率 88%. 黄色固体, m.p. 73~74 °C (Lit.^[32] 74~75 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.16 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.12~8.07 (m, 2H), 7.99 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.73 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.56 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J=5.5$ Hz, 2H), 2.76 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 155.81, 148.10, 145.27, 138.24, 135.49, 130.29, 129.66, 129.07, 128.90, 127.39, 126.37, 123.78, 119.47, 19.21; IR (KBr) ν : 3019, 2931, 1685, 1597, 1215, 749 cm^{-1} .

4-甲基-2-(4-溴苯基)喹啉(**3i**): 产率 77%. 黄色固体, m.p. 69~70 °C (Lit.^[32] 68~69 °C); ^1H NMR (500 MHz,

CDCl_3) δ : 8.16 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.05~8.00 (m, 2H), 7.98 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.72 (dd, $J=8.5$, 7.0 Hz, 1H), 7.65~7.61 (m, 3H), 7.55 (dd, $J=8.0$, 7.0 Hz, 1H), 2.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 155.76, 148.07, 145.22, 138.63, 131.97, 130.27, 129.62, 129.13, 127.37, 126.35, 123.86, 123.75, 119.34, 19.16; IR (KBr) ν : 3019, 1685, 1597, 1215, 757 cm^{-1} .

2,4-二苯基喹啉(**3j**): 产率 85%, 淡黄色粘稠液体。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.34~8.30 (m, 2 H), 8.16 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.84 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.81~7.76 (m, 1H), 7.65~7.47 (m, 9H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 156.95, 149.21, 148.86, 139.70, 138.43, 130.18, 129.63, 129.61, 129.42, 128.92, 128.67, 128.48, 127.66, 126.41, 125.81, 125.71, 119.45; IR (KBr) ν : 3059, 2924, 2852, 1732, 1589, 1547, 1489, 1358, 1028, 768, 690 cm^{-1} .

4-甲基-2-苯基-6-溴喹啉(**3k**): 产率 90%, 淡黄色固体, m.p. 69~70 $^{\circ}\text{C}$ (Lit.^[32] 77~79 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.13 (dd, $J=8.0$, 1.5 Hz, 3H), 8.03 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.77 (dd, $J=9.0$, 2.0 Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.53 (dd, $J=11.5$, 4.5 Hz, 2H), 7.47 (dd, $J=11.5$, 4.5 Hz, 1H), 2.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 157.47, 146.75, 144.15, 139.36, 132.86, 132.02, 129.61, 128.97, 128.58, 127.60, 126.24, 120.55, 120.13, 19.12; IR (KBr) ν : 2922, 1600, 1547, 1347, 788 cm^{-1} .

4,7-二甲基-2-苯基喹啉(**3l**): 产率 89%, 无色透明液体。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.19~8.14 (m, 2H), 7.99 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.55~7.50 (m, 2H), 7.46 (ddd, $J=6.6$, 4.2, 1.2 Hz, 1H), 7.37 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 2.71 (d, $J=1.2$ Hz, 3H), 2.58 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 157.13, 148.41, 144.68, 140.04, 139.64, 129.37, 129.18, 128.83, 128.31, 127.60, 125.35, 123.42, 119.16, 21.82, 19.06; IR (KBr) ν : 3061 2917, 1590, 1557, 1452, 755 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}$ [$\text{M}+\text{H}^+$] 234.1238, found 234.1280.

辅助材料(Supporting Information) 所合成产物 **3a**~**3l** 的核磁谱图及 **3g** 和 **3l** 的高分辨质谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-Journal.cn/>)上下载。

References

[1] Jenekhe, S. A.; Lu, L.; Alam, M. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7315.

- [2] Vaitilingam, B.; Nayyar, A.; Palde, P. B.; Monga, V.; Jain, R.; Kaur, S.; Singh, P. P. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 4179.
- [3] Denmark, S. E.; Venkatraman, S. J. *Org. Chem.* **2006**, *71*, 1668.
- [4] Kouznetsov, V. V.; Mendez, L. Y. V.; Gomez, C. M. M. *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 141.
- [5] Ghassamipour, S.; Sardarian, A. R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 514.
- [6] Sloop, J. C. J. *Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 110.
- [7] Yadav, J. S.; Rao, P. P.; Sreenu, D.; Rao, R. S.; Kumar, V. N.; Nagaiah, K.; Prasad, A. R. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7249.
- [8] Shvekhgeimer, M. G. A. *Chem. Heterocycl. Com.* **2004**, *40*, 257.
- [9] Wang, M. X.; Liu, Y.; Huang, Z. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2553.
- [10] Zhan, X. *Ph.D. Dissertation*, Hunan University, Changsha, **2018** (in Chinese). (湛西, 博士论文, 湖南大学, 长沙, **2018**.)
- [11] Wang, Y.; Peng, C. L.; Liu, L. Y.; Zhao, J. J.; Su, L.; Zhu, Q. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2261.
- [12] Cho, H. J.; Török, F.; Török, B. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3623.
- [13] Huang, Y. H.; Wang, S. R.; Wu, D. P.; Huang, P. Q. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1681.
- [14] Zheng, W. P.; Yang, W. G.; Luo, D. P.; Min, L.; Wang, X. Y.; Hu, Y. F. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1995.
- [15] Li, L. H.; Niu, Z. J.; Liang, Y. M. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 15300.
- [16] Ye, J. L.; Zhu, Y. N.; Geng, H.; Huang, P. Q. *Sci. China: Chem.* **2018**, *61*, 687.
- [17] Lu, Y.; Liang, M.; Jiang, G. F.; Xie, Z. B.; Le, Z. G. *Fine Chem.* **2018**, *35*, 1427 (in Chinese). (卢粤, 梁萌, 姜国芳, 谢宗波, 乐长高, 精细化工, **2018**, *35*, 1427.)
- [18] Liu, P.; Hao, J. W.; Mo, L. P.; Zhang, Z. H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 48675.
- [19] Zhang, Q. H.; Vigier, K. D. O.; Royer, S.; Jerome, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108.
- [20] Yadav, U. N.; Shankarling, G. S. J. *Mol. Liq.* **2014**, *195*, 188.
- [21] Chen, Z. Z.; Zhu, W.; Zheng, Z. B.; Zou, X. Z. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 340.
- [22] Hu, H. C.; Liu, Y. H.; Li, B. L.; Cui, Z. S.; Zhang, Z. H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 7720.
- [23] Ma, C. T.; Liu, P.; Wu, W.; Zhang, Z. H. *J. Mol. Liq.* **2017**, *242*, 606.
- [24] Gadilohar, B. L.; Kumbhar, H. S.; Shankarling, G. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 19010.
- [25] Wang, P.; Ma, F. P.; Zhang, Z. H. *J. Mol. Liq.* **2014**, *198*, 259.
- [26] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3769.
- [27] Carriazo, D.; Gutiérrez, M. C.; Ferrer, M. L.; Del, M. F. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2711.
- [28] Ai, F.; Xie, Z. B.; Jiang, G. F.; Ji, J. J.; Le, Z. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2174 (in Chinese). (艾锋, 谢宗波, 姜国芳, 季久健, 乐长高, 有机化学, **2018**, *38*, 2174.)
- [29] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Kenzie, K. J.; Obi, S. U. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1280.
- [30] Maugeri, Z.; Leitner, W.; Maria, P. D. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6968.
- [31] Wang, A. L.; Zheng, X. L.; Zhao, Z. Z.; Li, Z. P.; Zheng, X. F. *Prog. Chem.* **2014**, *26*, 784 (in Chinese). (王爱玲, 郑学良, 赵志壮, 李长平, 郑学仿, 化学进展, **2014**, *26*, 784.)
- [32] Zhong, M. B.; Sun, S.; Cheng, J.; Shao, Y. J. *Org. Chem.* **2016**, *81*, 10825.
- [33] Ren, X. X.; Han, S. J.; Gao, X. Y.; Li, J. Y.; Zou, D. P.; Wu, Y. J.; Wu, Y. S. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1065.

(Cheng, F.)