(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2023 年 8 月 3 日 (03.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/142128 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 471/04 (2006.01) *B01J 31/22* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/075264

(22) 国际申请日: 2022 年 1 月 30 日 (30.01.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路8号5楼孙周强, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 孙宏枚(SUN, Hongmei); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号, Jiangsu 215137 (CN)。
李文俊(LI, Wenjun); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司(SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路93号5楼孙周强, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** METHOD FOR SYNTHESIZING 2-PHENYL-5-BENZYL-IMIDAZO[1,2-A]PYRIDINE COMPOUND

(54) 发明名称: 一种合成 2- 苯基 -5- 苄基 - 咪唑并 [1,2-a] 吡啶类化合物的方法

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is a method for synthesizing a 2-phenyl-5-benzyl-imidazo[1,2-a]pyridine compound. By using a compounded nickel (II) complex having the molecular formula of $Ni[P(OEt)_3]\{[RNC(CH_3)C(CH_3)NR]C\}Br_2$ (R being 2,4,6-trimethylphenyl) as a catalyst, the 2-phenyl-5-benzyl-imidazo[1,2-a]pyridine compound is synthesized by means of a hydrogen heteroarylation reaction of an aryl ethylene compound and a 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine compound in the presence of sodium tert-butoxide. The present invention provides a new hydrogen heteroarylation reaction based on a nickel catalyst, and provides a new synthesis method for the 2-phenyl-5-benzyl-imidazo[1,2-a]pyridine compound, which is a first case of preparation of the 2-phenyl-5-benzyl-imidazo[1,2-a]pyridine compound which is achieved by using the nickel catalyst by means of the hydrogen heteroarylation reaction of the aryl ethylene compound and the 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine compound.

(57) 摘要: 本发明公开了一种合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶化合物的方法，通过使用分子式为$Ni[P(OEt)_3]\{[RNC(CH_3)C(CH_3)NR]C\}Br_2$（R为2,4,6-三甲基苯基）的混配型镍(II)配合物为催化剂、在叔丁醇钠存在下通过芳基乙烯类化合物与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的氢杂芳基化反应合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物。本发明提供了一种基于镍系催化剂的新型氢杂芳基化反应，为2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物提供了新合成方法，这是由镍系催化剂实现的、通过芳基乙烯类化合物与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的氢杂芳基化反应制备2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的第一例。

WO 2023/142128 A1

发明名称：一种合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成制备技术领域，具体涉及到一种合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法。

背景技术

[0002] 2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶是一种重要的含氮杂环结构单元，存在于许多天然产物、药物分子中以及光电功能材料中，因此，对这一骨架进行修饰是具有重要应用价值的（参见Yu, Y.; Su, Z.; Cao, H. Chem. Rec.2019, 19, 2105），现有技术对这一骨架进行各种烷基化修饰已经有很多的文献报道，但是以烯烃作为烷基化试剂的报道很少。现有技术报道了β-硝基苯乙烯类化合物和2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物在叔丁醇中的付-克烷基化反应；还报道了$Mn(CO)_5Br$/醋酸铵体系催化的马来酰亚胺类化合物与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物在2,2,2-三氟乙醇中的反应；还报道了以$FeCl_2$为催化剂、曙红Y为光敏剂，实现了芳基乙烯、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物和硅烷的三组份光反应（参见Li, K.; Zhu, X.-J.; Lu, S.; Zhou, X.-Y.; Xu, Y.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. Synlett 2016, 27, 387；Ghosh, S.; Khandelia, T.; Patel, B. K. Org. Lett.2021, 23, 7370；Neogi, S.; Ghosh, A. K.; Mandal, S.; Ghosh, D.; Ghosh, S.; Hajra, A. Org. Lett.2021, 23, 6510）。现有技术都可以实现2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶骨架的烷基化，但是制备方法以及原料还需改善。

发明概述

技术问题

[0003] 本发明的目的是提供一种合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的新方法，即以空气稳定的混配型镍(II)配合物：$Ni[P(OEt)_3]\{[RNC(CH_3)C(CH_3)NR]C\}Br_2$为催化剂（R为2,4,6-三甲基苯基，分子式可简化为$Ni[P(OEt)_3$

](IMes ^{Me})Br $_2$

），在叔丁醇钠存在下，通过芳基乙烯类化合物与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的烷基化反应来合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物。

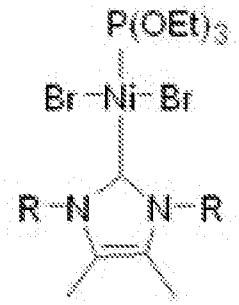
问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 本发明采用如下技术方案：氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物作为催化剂在合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物中的应用。

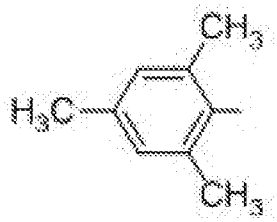
[0005] 一种合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法，包括以下步骤，在惰性气体气氛中，混合氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物、添加剂、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物、芳基乙烯类化合物和溶剂，反应得到2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物。

[0006] 本发明中，氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物为Ni(IMes ^{Me})[P(OEt) $_3$]Br $_2$，其化学结构式如下：



。

[0007] R为以下结构式：



。

[0008] 上述技术方案中，反应结束后，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯，得到产物，可进行定量分析。

[0009] 上述技术方案中，添加剂为叔丁醇盐，优选的，叔丁醇盐为叔丁醇钠、叔丁醇

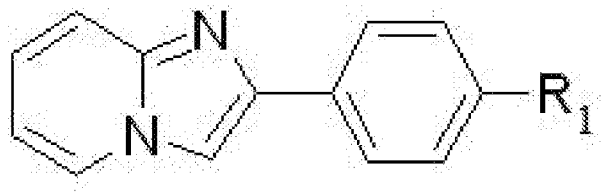
钾或者叔丁醇锂。

[0010] 上述技术方案中，所述反应的温度为80～120℃，时间为10～20小时。优选的；反应的温度是110℃，反应的时间为18小时。

[0011] 上述技术方案中，所述惰性气体为氩气或者氮气；所述溶剂为苯类溶剂、醚类溶剂等，比如甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃。

[0012] 上述技术方案中，氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物、添加剂、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物、芳基乙烯类化合物的摩尔比为（0.02～0.06）：（0.8～1）：1：（1～1.6）。优选的技术方案中，以物质的量计，芳基乙烯类化合物的用量是2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的1.5倍，叔丁醇钠的用量是2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的1倍，催化剂的用量是2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的5 %。

[0013] 本发明中，2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物由下列化学结构式表达：



。

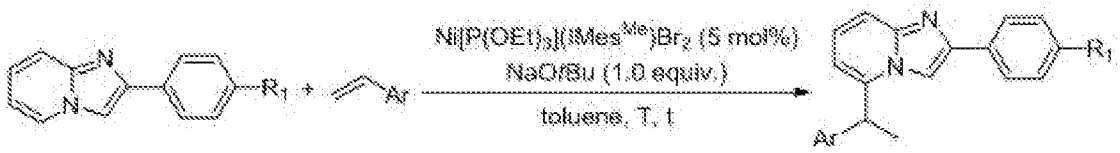
[0014] R 1为氢、甲氧基或三氟甲基中的一种；芳基乙烯类化合物的化学结构式如下：



。

[0015] 具体的，芳基乙烯类化合物包括苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对氟苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对三甲基硅基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、对二苯胺基苯乙烯、1-乙烯基萘、4-乙烯基联苯、2-乙烯基噻吩或者2-乙烯基-N-甲基吡咯。

[0016] 本发明的技术方案可表示如下：



R $_1$为氢、甲氧基或三氟甲基中的一种；Ar来自芳基乙烯类化合物，为芳香基团或者杂环芳香基团，包括苯基、对甲基苯基、间甲基苯基、对甲氧基苯基、对氟苯基、对叔丁基苯基、对三甲基硅基苯基、2,4,6-三甲基苯基、对二苯胺基苯基、萘基、联苯基、噻吩基或者N-甲基吡咯基。

发明的有益效果

有益效果

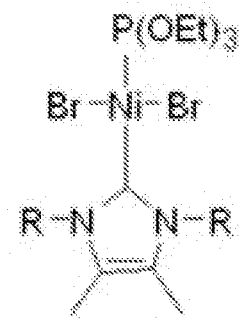
[0017] 由于上述技术方案的运用，本发明具有下列优点：1. 本发明以空气稳定的混配型镍(II)配合物为催化剂，在叔丁醇钠的存在下实现了芳基乙烯类化合物与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的氢杂芳基化反应，可以对2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶骨架的5位进行烷基化修饰，合成了2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物。

[0018] 2. 本发明公开的制备方法反应条件温和，具有较好的底物适用性，同时因为二价镍(II)配合物具有空气稳定和较易合成的特点，因此具有实际应用价值。

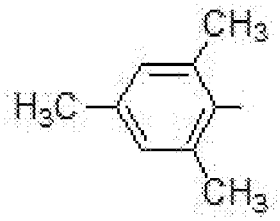
发明实施例

本发明的实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明作进一步描述：实施例一：Ni[P(OEt) $_3$]{[RNC(CH $_3$)C(CH $_3$)NR]C}Br $_2$（R = 2,4,6-三甲基苯基）的合成为现有技术，可参见发明人公开的文献或者专利文件。在此概述为，在氩气保护下，氮杂环卡宾[RNC(CH $_3$)C(CH $_3$)NR]C（0.3325 g，1.0毫摩尔）加入到二(亚磷酸三乙酯)二溴化镍(II)（0.5508克，1.0毫摩尔）的四氢呋喃溶液中，常温反应3小时，真空除去溶剂，以正己烷洗涤剩余物，所得剩余物以甲苯萃取，转移清液并除去溶剂甲苯，得红色固体为二价镍(II)配合物，称为Ni[P(OEt) $_3$](IMes ^{Me})Br $_2$，其化学结构式如下：

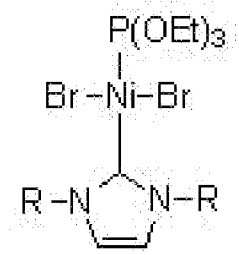


R具有以下结构式：



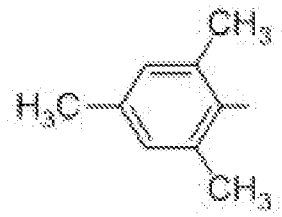
。

[0020] 以Ni[P(OEt) $_3$](IMes)Br $_2$为对比，其化学结构式如下：



。

[0021] R具有以下结构式：



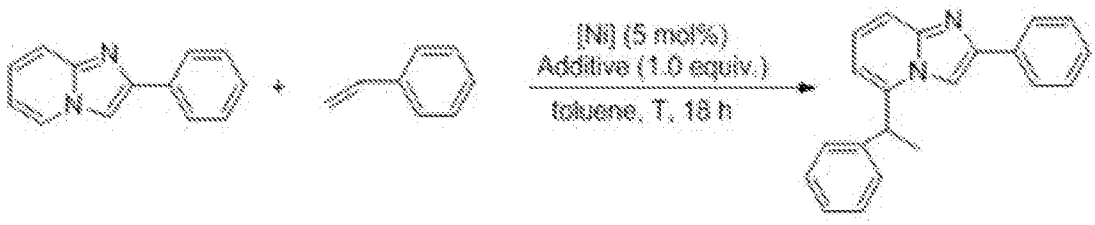
。

[0022] 实施例二 二价镍(II)配合物为催化剂，催化苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入Ni[P(OEt) $_3$](IMes ^{Me})Br $_2$催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、苯乙烯（86微升，0

.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于110℃下反应18小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率91%。

[0023] 将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.89 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.41 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 7.3 Hz, 3H), 7.28 - 7.21 (m, 4H), 6.85 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.36 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 1.77 (d, J = 7.1 Hz, 3H)。

[0024] 在上述苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的反应的基础上做单因素变化，结果如下。

[0025] 

。

[0026]

序号	镍催化剂	添加剂	温度（°C）	收率（%）
1	$Ni[P(OEt)_3](IMes)Br_2$	NaO*t*Bu	110	69
2	$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$	NaO*t*Bu	110	96 (91[a])
3	$Ni(COD)_2/IMes^{Me}/P(OEt)_3$	-	110	55
4	$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$	LiO*t*Bu	110	88
5	$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$	KO*t*Bu	110	36
6	$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$	NaOEt	110	72
7	$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$	NaOPiv	110	35
8	$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$	NaO*t*Bu	80	5
9	$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$	NaO*t*Bu	100	23
10	-	NaOtBu	110	trace

。

[0027] [a] 反应条件：2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（0.5 mmol），苯乙烯（0.75 mmol）

，镍催化剂（5 mol%），添加剂（0.5 mmol），甲苯（1.5 mL），18 h，产物的收率以正十二烷作为内标通过气相确定。 [b]分离收率。

[0028] 在实施例二基础上，溶剂从甲苯调整为2-MeTHF，其余不变，产物气相收率为84%。

[0029] 实施例三 二价镍(II)配合物Ni[P(OEt)$_3$](IMes^{Me})Br$_2$为催化剂，催化对甲基苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、对甲基苯乙烯（99微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于80 °C下反应13小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率95%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.86 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 2H), 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.36 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.28 – 7.17 (m, 2H), 7.05 (s, 4H), 6.76 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.25 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.67 (d, J = 7.1 Hz, 3H)。

[0030] 实施例四 二价镍(II)配合物Ni[P(OEt)$_3$](IMes^{Me})Br$_2$为催化剂，催化间甲基苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、间甲基苯乙烯（100微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于90 °C下反应16小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率89%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.93 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 11.4 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.31 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.28 – 7.18 (m, 2H), 7.03 (dd, J = 17.0, 8.0 Hz, 3H), 6.82 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.29 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 2.30 (s, 3H),

1.73 (d, J = 7.1 Hz, 3H)。

[0031] 实施例五 二价镍(II)配合物Ni[P(OEt)$_3$](IMes^{Me})Br$_2$为催化剂，催化对甲氧基苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、对甲氧基苯乙烯（100微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于80 °C下反应10小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率91%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.98 - 7.88 (m, 2H), 7.62 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 7.40 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.29 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.23 (dd, J = 9.0, 7.1 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.80 (dd, J = 20.3, 7.8 Hz, 3H), 4.27 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 1.69 (d, J = 7.1 Hz, 3H)。

[0032] 实施例六 二价镍(II)配合物Ni[P(OEt)$_3$](IMes^{Me})Br$_2$为催化剂，催化对氟苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、对氟苯乙烯（89微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于120 °C下反应20小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率89%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.90 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.40 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.32 - 7.27 (m, 1H), 7.23 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.17 - 7.09 (m, 2H), 6.97 (t, J = 8.2 Hz, 2H), 6.77 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.28 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 1.68 (d, J = 7.0 Hz, 3H)。

[0033] 实施例七 二价镍(II)配合物Ni[P(OEt)$_3$](IMes^{Me})Br$_2$为催化剂，催化对叔丁

基苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、对叔丁基苯乙烯（137微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于90 °C下反应15小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率89%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.95 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.69 – 7.62 (m, 2H), 7.42 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 3H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 7.15 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.79 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 4.31 (q, J = 6.7 Hz, 1H), 1.72 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 1.31 (s, 9H)。

[0034] 实施例八 二价镍(II)配合物$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$为催化剂，催化对三甲基硅基苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、对三甲基硅基苯乙烯（154微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于100 °C下反应18小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率91%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.94 – 7.87 (m, 2H), 7.64 (d, J = 10.2 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.43 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.32 (dd, J = 10.8, 7.3 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.38 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 1.79 (d, J = 7.1 Hz, 3H), 0.27 (s, 9H)。

[0035] 实施例九 二价镍(II)配合物$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$为催化剂，催化2,4,6-三甲基苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫

克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、2,4,6-三甲基苯乙烯（121微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于110 ºC下反应18小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率90%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.94 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.55 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.40 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.29 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.13 (dd, J = 8.9, 7.0 Hz, 1H), 6.86 (s, 2H), 6.58 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 3.13 - 3.06 (m, 2H), 3.01 - 2.94 (m, 2H), 2.24 (s, 9H)。

[0036] 实施例十 二价镍(II)配合物$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$为催化剂，催化对二苯胺基苯乙烯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、对二苯胺基苯乙烯（204毫克，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于120 ºC下反应20小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率78%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.89 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.67 - 7.54 (m, 2H), 7.39 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.28 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.23 - 7.19 (m, 2H), 7.16 (d, J = 7.8 Hz, 3H), 7.00 (ddd, J = 24.5, 7.8, 5.1 Hz, 10H), 6.77 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.26 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 1.71 (d, J = 7.0 Hz, 3H)。

[0037] 实施例十一 二价镍(II)配合物$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$为催化剂，催化1-乙烯基萘与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、1-乙烯基萘（111微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作

溶剂，于110 ºC下反应18小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率93%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.16 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.79 (t, J = 8.8 Hz, 3H), 7.63 (ddd, J = 17.2, 11.8, 8.7 Hz, 3H), 7.45 (s, 1H), 7.41 - 7.28 (m, 4H), 7.27 - 7.23 (m, 1H), 7.14 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 5.12 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 1.87 (d, J = 7.0 Hz, 3H)。

[0038] 实施例十二 二价镍(II)配合物$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$为催化剂，催化4-乙烯基联苯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、4-乙烯基联苯（135毫克，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于110 ºC下反应16小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率88%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.95 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 7.57 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 7.44 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 7.39 - 7.28 (m, 5H), 6.87 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.41 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 1.80 (d, J = 7.1 Hz, 3H)。

[0039] 实施例十三 二价镍(II)配合物$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$为催化剂，催化2-乙烯基噻吩与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、2-乙烯基噻吩（79微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于120 ºC下反应15小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率28%。将产物溶于$CDCl_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400

型NMR仪上测定表征： ^{1}H NMR (400 MHz, CDCl $_{3}$) δ 7.95 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.64 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.44 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.33 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.27 - 7.18 (m, 2H), 6.98 - 6.92 (m, 1H), 6.88 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.70 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 1.87 (d, J = 7.0 Hz, 3H)。

[0040] 实施例十四 二价镍(II)配合物Ni[P(OEt) $_{3}$](IMes ^{Me})Br $_{2}$为催化剂，催化2-乙烯基-N-甲基吡咯与2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶（97毫克，0.5毫摩尔）、2-乙烯基-N-甲基吡咯（90微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于100 °C下反应15小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率88%。将产物溶于CDCl $_{3}$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^{1}H NMR (400 MHz, CDCl $_{3}$) δ 7.99 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.53 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.41 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.07 (dd, J = 8.9, 7.2 Hz, 1H), 6.59 (s, 1H), 6.26 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 6.20 - 6.10 (m, 2H), 4.41 - 4.29 (m, 1H), 3.23 (s, 3H), 1.72 (d, J = 7.0 Hz, 3H)。

[0041] 实施例十五 二价镍(II)配合物Ni[P(OEt) $_{3}$](IMes ^{Me})Br $_{2}$为催化剂，催化苯乙烯与2-（4-甲氧基苯基）咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入Ni[P(OEt)3](IMesMe)Br2催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5 mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-（4-甲氧基苯基）咪唑并[1,2-a]吡啶（112毫克，0.5毫摩尔）、苯乙烯（86微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于120℃下反应18小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率81%。将产物溶于CDCl $_{3}$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征： ^{1}H NMR (400 MHz, CDCl $_{3}$) δ 7.81 (d, J =

8.5 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.33 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.24 (dd, J = 12.4, 7.6 Hz, 4H), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.37 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 1.78 (d, J = 7.0 Hz, 3H)。

[0042] 实施例十六 二价镍(II)配合物Ni[P(OEt) $_3$](IMes ^{Me})Br $_2$为催化剂，催化苯乙烯与2-（4-三氟甲基苯基）咪唑并[1,2-a]吡啶的氢杂芳基化反应：氩气保护下，在反应瓶中依次加入Ni[P(OEt)3](IMesMe)Br2催化剂（18毫克，0.025毫摩尔，5

mol%）、叔丁醇钠（48毫克，0.5毫摩尔）、2-（4-三氟甲基苯基）咪唑并[1,2-a]吡啶（131毫克，0.5毫摩尔）、苯乙烯（86微升，0.75毫摩尔）、甲苯（1.5毫升）作溶剂，于110℃下反应15小时，用水终止反应，反应产物用乙酸乙酯萃取，通过柱层析分离提纯（以乙酸乙酯/石油醚体积比为1：2的混合溶剂为展开剂），产率84%。将产物溶于CDCl $_3$中（约0.4 mL），封管，室温下于Unity Inova-400型NMR仪上测定表征：1H NMR (400 MHz, CDCl $_3$) δ 7.97 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.72 – 7.61 (m, 4H), 7.33 (q, J = 8.1, 7.5 Hz, 3H), 7.28 – 7.21 (m, 3H), 6.89 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.39 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 1.80 (d, J = 7.1 Hz, 3H)。

权利要求书

[权利要求 1] 氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物作为催化剂在合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物中的应用。

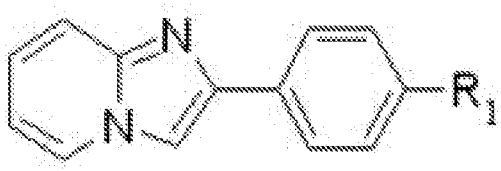
[权利要求 2] 根据权利要求1所述的应用，其特征在于，氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物为$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$。

[权利要求 3] 根据权利要求1所述的应用，其特征在于，以2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物、芳基乙烯类化合物为底物，反应合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物。

[权利要求 4] 根据权利要求3所述的应用，其特征在于，反应在惰性气体中，添加剂以及溶剂存在下进行。

[权利要求 5] 一种合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法，其特征在于，包括以下步骤，在惰性气体气氛中，混合氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物、添加剂、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶、芳基乙烯类化合物和溶剂，反应得到2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物。

[权利要求 6] 根据权利要求5所述合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法，其特征在于，2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物由下列化学结构式表达：



芳基乙烯类化合物的化学结构式如下：



Ar为芳香基团或者杂环芳香基团。

[权利要求 7] 根据权利要求5所述合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法，其特征在于，添加剂为叔丁醇盐；所述惰性气体为氩气或者氮气；所述溶剂为苯类溶剂、醚类溶剂中的一种。

[权利要求 8] 根据权利要求5所述合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法，其特征在于，所述反应的温度为80～120℃，时间为10～20小时。

[权利要求 9] 根据权利要求5所述合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法，其特征在于，氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物为$Ni[P(OEt)_3](IMes^{Me})Br_2$。

[权利要求 10] 根据权利要求5所述合成2-苯基-5-苄基-咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物的方法，其特征在于，氮杂环卡宾基混配型镍(II)配合物、添加剂、2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶类化合物、芳基乙烯类化合物的摩尔比为（0.02～0.06）：（0.8～1）：1：（1～1.6）。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/075264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 471/04(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 471/-; B01J 31/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; DWPI; WPABSC; ENTXTC; CNKI; REGISTRY; CAPLUS: 苏州大学, 孙宏枚, 李文俊, 咪唑并[1, 2-a]吡啶, 咪唑并吡啶, 5-, 5位, 氮杂环卡宾, 亚磷酸酯, 镍, Ni, 芳乙烯, 芳基乙烯, 烷基化, 2379335-69-8, imidazo, pyridine? , alkylat+, alkylene? , 催化剂结构检索, Catalyst structure search, 产物结构检索, Product structure search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112645909 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 13 April 2021 (2021-04-13) claim 1, and description, paragraph [0014]	1-10
A	CN 106565704 A (WENZHOU UNIVERSITY) 19 April 2017 (2017-04-19) claim 1	1-10
A	WANG, Changsheng et al. "Cobalt/Lewis Acid Catalysis for Hydrocarbofunctionalization of Alkynes via Cooperative C−H Activation" *Journal of the American Chemical Society,* Vol. 142, No. 29, 23 June 2020 (2020-06-23), ISSN: 0002-7863, pages 12878-12889, in particular page 12882, scheme 5	1-10
A	SUN Bin et al. "Metal-Free Regioselective Alkylation of Imidazo[1, 2-a]pyridines with N-Hydroxyphthalimide Esters under Organic Photoredox Catalysis" *Synlett,* Vol. 31, No. 4, 14 January 2020 (2020-01-14), ISSN: 0936-5214, pages 363-368, in particular abstract	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 October 2022	**07 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JIN Shengzhou et al. "Metal-Free Site-Specific Hydroxyalkylation of Imidazo[1, 2-a]pyridines with Alcohols through Radical Reaction" *Organic Letters,* Vol. 21, No. 9, 17 April 2019 (2019-04-17), ISSN: 1523-7052, pages 3436-3440, in particular abstract	1-10
A	SAMANTA S. et al. "Mn(II)-Catalyzed C−H Alkylation of Imidazopyridines and N-Heteroarenes via Decarbonylative and Cross-Dehydrogenative Coupling" *Journal of Organic Chemistry,* Vol. 84, No. 7, 07 March 2019 (2019-03-07), ISSN: 0022-3263, pages 4363-4371, in particular abstract	1-10
A	Das R. et al. "Regioselective N- and C-Metalation of Neutral 2-Halogenobenzimidazole Derivatives" *Organometallics,* Vol. 38, No. 17, 27 August 2019 (2019-08-27), ISSN: 0276-7333, pages 3278-3285, in particular abstract	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/075264

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112645909 A	13 April 2021	None	
CN 106565704 A	19 April 2017	CN 106565704 B	23 October 2018

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/075264

A. 主题的分类

C07D 471/04(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D 471/-; B01J 31/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT;DWPI;WPABSC;ENTXTC;CNKI;REGISTRY;CAPLUS:苏州大学，孙宏枚，李文俊，咪唑并[1,2-a]吡啶，咪唑并吡啶，5-，5位，氮杂环卡宾，亚磷酸酯，镍，Ni，芳乙烯，芳基乙烯，烷基化，2379335-69-8，imidazo, pyridine？，alkylat+，alkylene？，催化剂结构检索，产物结构检索

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 112645909 A (苏州大学) 2021年4月13日 (2021-04-13) 权利要求1，说明书第[0014]段	1-10
A	CN 106565704 A (温州大学) 2017年4月19日 (2017-04-19) 权利要求1	1-10
A	WANG C.S.等. "Cobalt/Lewis Acid Catalysis for Hydrocarbofunctionalization of Alkynes via Cooperative C-H Activation" Journal of the American Chemical Society, 第142卷，第29期，2020年6月23日 (2020-06-23), ISSN：0002-7863, 第12878-12889页，尤其是第12882页方案5	1-10
A	SUN B.等. "Metal-Free Regioselective Alkylation of Imidazo[1,2-a]pyridines with N-Hydroxyphthalimide Esters under Organic Photoredox Catalysis" Synlett, 第31卷，第4期，2020年1月14日 (2020-01-14), ISSN：0936-5214, 第363-368页，尤其是摘要	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2022年10月17日	2022年11月7日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王莹 电话号码 (86-10) 62084568

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JIN S.Z.等. "Metal-Free Site-Specific Hydroxyalkylation of Imidazo[1, 2-a]pyridines with Alcohols through Radical Reaction" Organic Letters, 第21卷, 第9期, 2019年4月17日 (2019-04-17), ISSN: 1523-7052, 第3436-3440页, 尤其是摘要	1-10
A	SAMANTA S.等. "Mn(II)-Catalyzed C–H Alkylation of Imidazopyridines and N-Heteroarenes via Decarbonylative and Cross-Dehydrogenative Coupling" Journal of Organic Chemistry, 第84卷, 第7期, 2019年3月7日 (2019-03-07), ISSN: 0022-3263, 第4363-4371页, 尤其是摘要	1-10
A	Das R.等. "Regioselective N- and C-Metalation of Neutral 2-Halogenobenzimidazole Derivatives" Organometallics, 第38卷, 第17期, 2019年8月27日 (2019-08-27), ISSN: 0276-7333, 第3278-3285页, 尤其是摘要	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/075264

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 112645909 A	2021年4月13日	无	
CN 106565704 A	2017年4月19日	CN 106565704 B	2018年10月23日