



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112047871 B

(45) 授权公告日 2022.06.21

(21) 申请号 202011098782.9

(22) 申请日 2020.10.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112047871 A

(43) 申请公布日 2020.12.08

(73) 专利权人 南京大学  
地址 210023 江苏省南京市栖霞区仙林大道163号

(72) 发明人 史壮志 董彝

(74) 专利代理机构 江苏致邦律师事务所 32230  
专利代理师 徐蓓 邵林

- (51) Int. Cl.
- C07D 209/08 (2006.01)
  - C07D 209/62 (2006.01)
  - C07D 209/58 (2006.01)
  - C07D 401/04 (2006.01)
  - C07D 405/04 (2006.01)
  - C07D 405/06 (2006.01)

- (56) 对比文件
- CN 1911912 A, 2007.02.14
  - CN 101698657 A, 2010.04.28
  - CN 106316915 A, 2017.01.11
  - CN 101468964 A, 2009.07.01

马质生. 由邻硝基乙苯合成吡啶.《重庆医

药》.1984,第13卷(第3期),第12页.

徐世前等. 邻硝基乙苯合成吡啶的工艺研究.《江苏化工》.1998,第26卷(第3期),第27-28页.

Xiaodong Qiu et al..Rhodium-catalyzed, P-directed selective C7 arylation of indoles.《SCIENCE ADVANCES》.2018,第4卷第1-10页.

Dingyi Wang et al..Rhodium-catalysed direct hydroarylation of alkenes and alkynes with phosphines through phosphorous-assisted C-H activation.《NATURE COMMUNICATIONS》.2019,第10卷第1-9页.

Adam Trawczyński et al..Simple synthesis of pyrrolo[3,2-e]indole-1-carbonitriles.《Beilstein J. Org. Chem.》.2013,第9卷第934-941页.

Chintakunta Ramesh et al..An Unprecedented Route for the Synthesis of 3,3-Biindoles by Reductive Cyclization of 3-[2-Nitro-1-(2-nitrophenyl)ethyl]-1H-indoles Mediated by Iron/Acetic Acid.《Eur. J. Org. Chem.》.2010,第3796-3801页.

审查员 闵丽君

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称  
一种吡啶类化合物的制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种新型高效的吡啶类化合物的制备方法,包括:以含有各种取代基的邻硝基烷基苯为原料,在惰性气体保护下,于有机溶液中,在无机碱的参与下,控制反应温度70~160℃,经金属铈催化剂催化的碳氢活化反应制备含各种取代基的新型吡啶类化合物。该合成方法未见文献报道,且原材料易于合成,无需额外添加任何还原剂,该方法步骤简单,无需经过亚硝基中间体一步构建含各种取代基的吡啶化合物,产

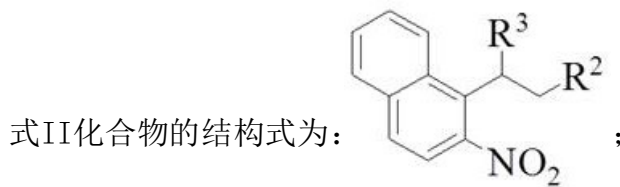
率高;单元操作简单,设备要求低,适合快速合成含有各种取代基的吡啶化合物。

1. 一种吡啶类化合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

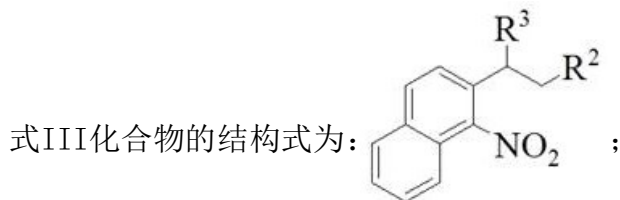
以式I化合物、式II化合物、式III化合物或式IV化合物为原料,在惰性气体保护下,于有机溶剂中,在无机碱的参与下,控制反应温度140~160℃,经金属铯催化剂催化反应得到吡啶或其衍生物;所述有机溶剂为*N,N*-二甲基甲酰胺;所述的无机碱为磷酸钾、碳酸铯、碳酸钾、氢氧化钾、乙酸铯、特戊酸铯、叔丁醇钠或叔丁醇钾中的一种;所述金属铯催化剂为(1,5-环辛二烯)氯铯(I)二聚体、双环辛烯氯化铯(I)二聚体、三氟乙酸铯(II)、二聚醋酸铯(II)、二聚合羟基(1,5-环辛二烯)铯(I)、醋酸铯(II)、双[(A,A',A',A'-四甲基-1,3-苯二丙酸)铯](II)、三苯基膦氯化铯(I)、四羰基二氯化二铯(I)、二羰基乙酰丙酮铯(I)或二(乙烯)氯铯二聚体中的一种;



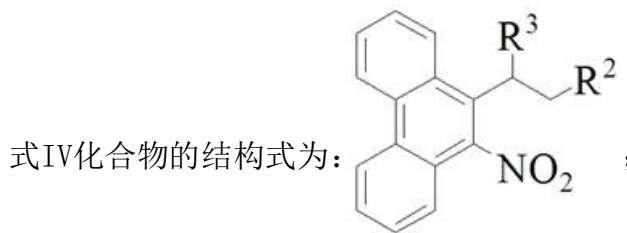
I



II

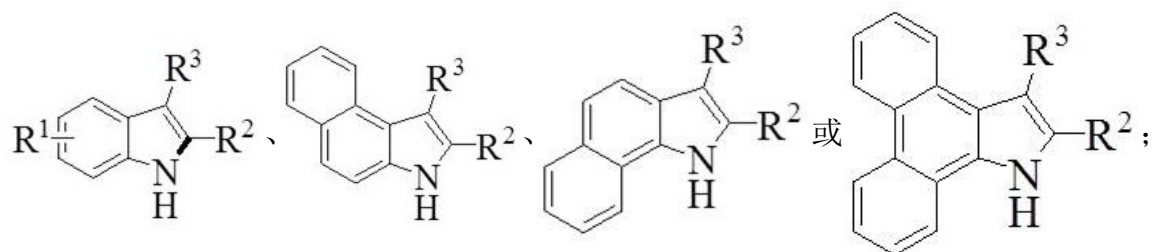


III



IV

所述吡啶或其衍生物的结构式为:



其中： $R^1$ 为氢、卤素、烷基、苯基、烷氧基、取代烯基或取代炔基；

$R^2$ 为氢、烷基、苯基、取代芳基、取代烯基、杂环芳基或杂环烷基；

$R^3$ 为氢、烷基、苯基或取代芳基。

2. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述金属铯催化剂为二聚醋酸铯(II)。

3. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的催化剂与所述原料的摩尔比为0.05~5%:1。

4. 根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述的催化剂与所述原料的摩尔比为0.05%~3%:1。

5. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的无机碱为碳酸铯。

6. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的无机碱与所述原料摩尔比为1~5:1。

7. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述的无机碱与所述原料的摩尔比为3:1。

8. 根据权利要求1所述的制备方法，所述的反应的时间为10~36时。

9. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述的惰性气体为氩气或氮气。

## 一种吡啶类化合物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机合成领域,具体涉及吡啶类化合物的制备方法。

### 背景技术

[0002] 吡啶骨架结构单元广泛存在于农药、医药、天然产物、光电功能材料以及生物活性分子当中。由于硝基芳烃广泛易得并且易于合成,因而将其转化为吡啶类化合物是一种非常有吸引力和应用前景的方法。有许多历史悠久且享有盛誉的经典合成吡啶的方法,如 Cadogan-Sundberg反应(Cadogan, J. I. G., Acc. Chem. Res. 1972, 5, 303.)、Bartoli吡啶合成(Bartoli, G.; Dalpozzo, R.; Nardi, M., Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 4728-4750.)、Reissert吡啶合成(Reissert, A., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1897, 30, 1030-1053.)和Leimgruber-Batcho反应(Batcho, A. D.; Leimgruber, W. Org. Synth. 1985, 63, 214-220.)。前面两种方法需要把硝基中一个氧脱去形成亚硝基化合物,后面两种方法需要把化合物中的硝基还原为氨基。许多现代改进的新方法需要更温和的反应条件以及更简便高效的过程。例如,在传统的 Cadogan-Sunberg反应中,通常使用三芳基膦或三烷基膦还原邻烷基硝基苯为亲电性更强的邻烷基亚硝基苯中间体。最近,很多报道在有金属催化或无金属催化的情况下,在铁粉、格氏试剂、三氯化钛、联硼酸片哪醇酯( $B_2pin_2$ )、一氧化碳(CO)和 $Mo(CO)_6$ 和硅烷等还原剂的参与下得到了邻烷基亚硝基苯中间体。尽管报道了这么多相关进展,仍然需要开发一种直接分子内环化邻烷基硝基苯合成吡啶的新方法。

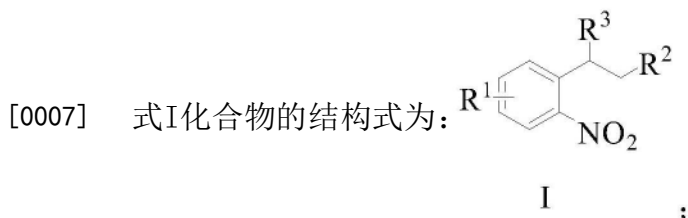
### 发明内容

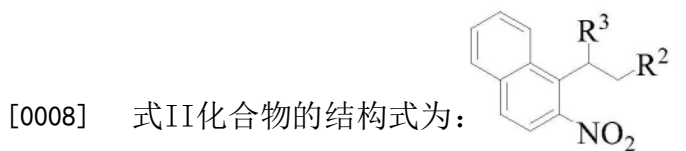
[0003] 针对上述问题,本发明提供了一种新的分子内环化邻硝基烷基苯合成吡啶的制备方法,无需额外添加任何还原剂,该方法步骤简单,无需经过亚硝基中间体一步构建含各种取代基的吡啶化合物,产率高,适用于快速合成各种吡啶化合物。

[0004] 本发明解决该技术问题所采取的技术方案是:

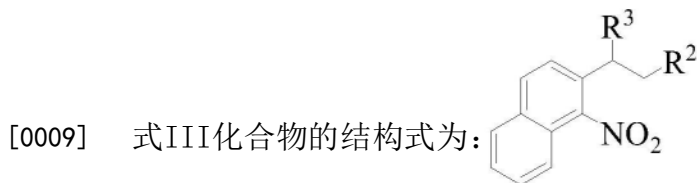
[0005] 一种吡啶类化合物的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 以式I化合物、式II化合物、式III化合物或式IV化合物为原料,在惰性气体保护下,于有机溶液中,在无机碱的参与下,控制反应温度 $70\sim 160^\circ C$ ,经金属铈催化剂催化反应得到吡啶或其衍生物;

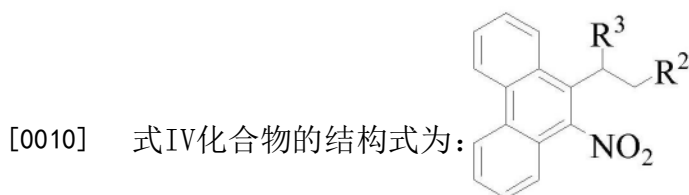




II ;



III ;



IV ;

[0011] 其中,  $R^1$  为氢、卤素、烷基、苯基、取代芳基、烷氧基、烷酰基、卤代烷基、取代烯基、取代炔基或烷氧基取代烷基;

[0012]  $R^2$  为氢、烷基、苯基、取代芳基、烷氧基、环氧基、取代烯基、杂环烷基或杂环芳基;

[0013]  $R^3$  为氢、烷基、苯基、取代芳基或脂基。

[0014] 所述的吡啶类化合物包括2-取代吡啶、3-取代吡啶、2,3-双取代吡啶和芳香取代吡啶等。

[0015] 优选的,所述金属铈催化剂为(1,5-环辛二烯)氯铈(I)二聚体、双环辛烯氯化铈(I)二聚体、三氟乙酸铈(II)、二聚醋酸铈(II)、二聚合羟基(1,5-环辛二烯)铈(I)、醋酸铈(II)、双[(A, A', A'', A''')-四甲基-1,3-苯二丙酸]铈(II)、三苯基膦氯化铈(I)、四羰基二氯化二铈(I)、二羰基乙酰丙酮铈(I)或二(乙烯)氯铈二聚体;最优选的催化剂为二聚醋酸铈(II)。

[0016] 优选的,所述的金属铈催化剂与所述原料的摩尔比为0.05%~5%:1;最优选的摩尔比为0.05%~3%:1。

[0017] 优选的,所述有机溶剂为甲苯、三氟甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃或1,4-二氧六环中的一种或多种的混合;优选的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺。

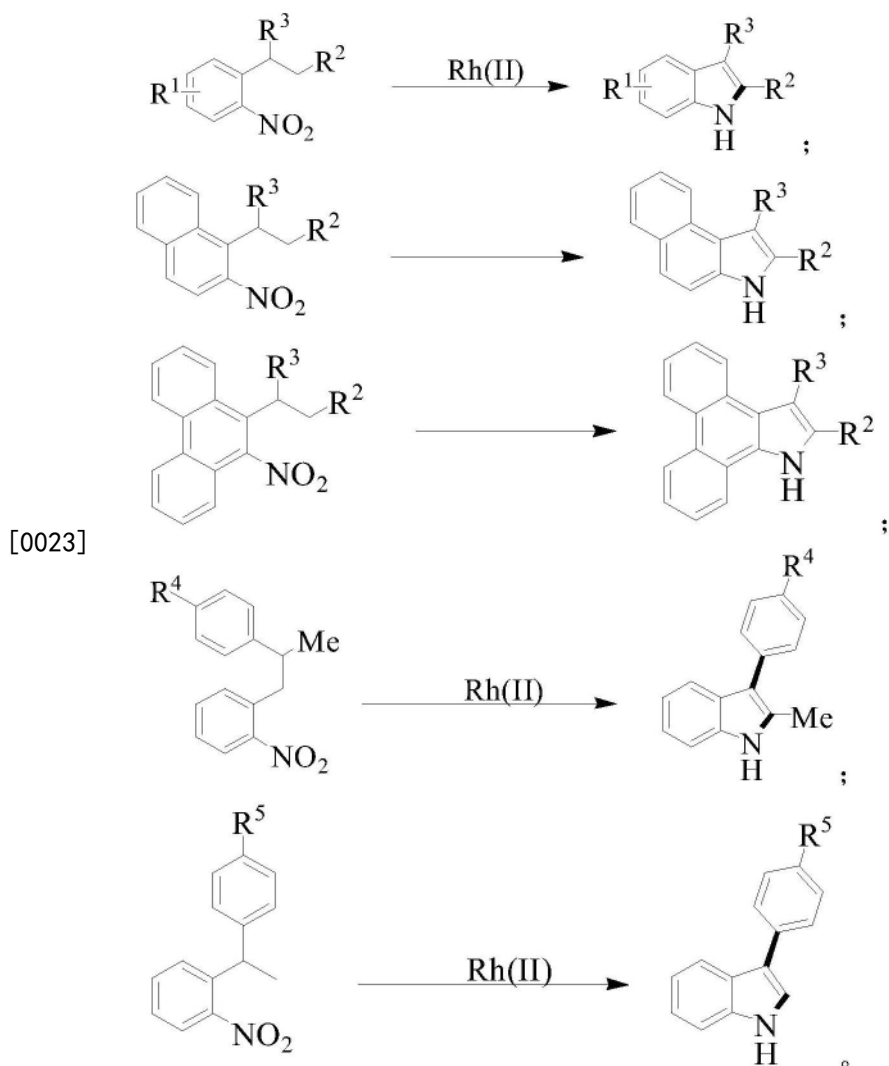
[0018] 优选的,所述的无机碱为磷酸钾、碳酸铯、碳酸钾、叔丁醇钠或叔丁醇钾;优选的无机碱为碳酸铯。

[0019] 优选的,所述的无机碱与所述原料的摩尔比为1~5:1,优选的摩尔比为3:1。

[0020] 优选的,所述惰性气体为氩气或氮气。

[0021] 优选的,所述的反应的时间为10~36时。

[0022] 上述制备方法的部分化学反应方程式如下:



[0024] 其中, R<sup>1</sup>为氢、卤素、烷基、苯基、取代芳基、烷氧基、烷酰基、卤代烷基、取代烯基、取代炔基或烷氧基取代烷基; R<sup>2</sup>为氢、烷基、苯基、取代芳基、烷氧基、环氧基、取代烯基、杂环烷基或杂环芳基; R<sup>3</sup>为氢、烷基、苯基、取代芳基或脂基; R<sup>4</sup>或R<sup>5</sup>为氢、卤素、烷基、苄基、苯基、取代芳基、烷氧基、烷酰基、三氟甲基、取代烯基、取代炔基。

[0025] 本发明的有益效果在于:

[0026] 本发明提供了一种新的分子内环化邻烷基硝基苯合成吲哚的制备方法, 无需额外添加任何还原剂, 该方法步骤简单, 无需经过亚硝基中间体一步构建含各种取代基的吲哚化合物, 产率高, 适用于快速合成各种吲哚化合物。

[0027] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出, 部分将从下面的描述中变得明显, 或通过本发明的实践了解到。

### 具体实施方式

[0028] 以下是本发明的具体实施例, 对本发明的技术方案作进一步的描述, 但本发明并不限于此实施例。

[0029] 实施例1: 2-乙基-1H吲哚的合成

[0030] 法一: 干燥的25mLSchlenk管中加入1-丁基-2-硝基苯 (35.8mg, 0.20mmol, 1.0当

量),二聚醋酸铯(II)(2.2mg,0.005mmol,0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg,0.60mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=10:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品24.4mg黄色油状液体,收率84%。

[0031] 法二:干燥的25mLSchlenk管中加入1-丁基-2-硝基苯(35.8mg,0.20mmol,1.0当量),双[(A,A',A'',A'''-四甲基-1,3-苯二丙酸)铯](II)(3.9mg,0.005mmol,0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196 mg,0.60mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=10:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品23.2mg黄色油状液体,收率80%。

[0032] 法三:干燥的25mLSchlenk管中加入1-丁基-2-硝基苯(35.8mg,0.20mmol,1.0当量), (1,5-环辛二烯)氯化铯(I)二聚体(2.5mg,0.005mmol,0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg,0.60mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=10:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品16.8mg黄色油状液体,收率58%。

[0033] 法四:干燥的25mLSchlenk管中加入1-丁基-2-硝基苯(35.8mg,0.20mmol,1.0当量),二氯(五甲基环戊二烯基)合铯(III)二聚体(3.1mg,0.005mmol,0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg,0.60mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=10:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品17.4mg黄色油状液体,收率60%。 $^1\text{H}$  NMR(500MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7.81(s,1H),7.58(d,J=7.8,1H),7.30(dd,J=7.9,1.0Hz,1H),7.21-7.08(m,2H),6.29(m,1H),2.80(q,J=7.6,2H),1.37(t,J=7.6Hz,3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR(126MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 141.5,135.9,128.9,121.1,119.9,119.7,110.417,98.8,21.5,13.4。

[0034] 实施例2:1H吡啶的合成

[0035] 干燥的25mLSchlenk管中加入1-乙基-2-硝基苯(30.3mg,0.20mmol,1.0当量),双环辛烯氯化铯(I)二聚体(0.0001mmol,0.05%当量)和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ (0.2mmol,1.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。160℃搅拌反应36小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=10:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品17.7 mg白色固体,收率76%。 $^1\text{H}$  NMR(500MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 8.10(s,1H),7.69(d,J=7.8Hz,1H),7.41(d,J=8.1Hz,1H),7.26-7.20(m,2H),7.16(t,J=7.4Hz,1H),6.59(s,1H)。 $^{13}\text{C}$  NMR(126MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 135.8,127.9,124.3,122.1,120.8,119.9,111.2,102.6。

[0036] 实施例3:6-(甲氧甲基)-1H-吡啶的合成

[0037] 干燥的25mLSchlenk管中加入1-乙基-4-(甲氧甲基)-硝基苯(39.1mg,0.20 mmol,1.0当量),二聚醋酸铯(2.2mg,0.005mmol,0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg,0.60mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水 DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=10:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品22.6mg黄色油状液体,收率70%。 $^1\text{H}$  NMR(400MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 8.19(s,1H),7.62(d,J=8.2Hz,1H),7.38(s,1H),7.20(dd,J=3.9,3.1Hz,1H),7.10(dd,J=8.1,1.4Hz,1H),6.54(t,J=3.1Hz,1H),4.57(s,2H),3.40(s,3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR(101MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 135.9,132.2,127.7,124.6,120.8,120.4,110.7,102.7,75.5,58.0。

[0038] 实施例4:6-甲氧基-1H-吡啶的合成

[0039] 干燥的25mLSchlenk管中加入1-乙基-4-甲氧基硝基苯(36.3mg, 0.20mmol, 1.0当量), 三氟乙酸铯(II) (0.005mmol, 0.025当量) 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (196mg, 0.60 mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=10:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品13.1mg黄色油状液体, 收率45%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.05 (s, 1H), 7.54 (d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 1H), 7.12 (d,  $J=5.5\text{Hz}$ , 1H), 6.92 (s, 1H), 6.83 (d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 1H), 6.53-6.50 (m, 1H), 3.88 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  156.6, 136.6, 123.1, 122.2, 121.4, 110.0, 102.6, 94.6, 55.8.

[0040] 实施例5:2-(2-甲氧乙基)-1H-吡啶的合成

[0041] 干燥的25mLSchlenk管中加入1-(4-甲氧基丁基)硝基苯(41.9mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量) 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=10:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品18.6mg黄色油状液体, 收率53%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.57 (s, 1H), 7.54 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H), 7.33 (d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 1H), 7.12 (t,  $J=7.9\text{Hz}$ , 1H), 7.07 (t,  $J=7.9\text{Hz}$ , 1H), 6.25 (s, 1H), 3.70 (t,  $J=5.7\text{Hz}$ , 2H), 3.44 (s, 3H), 3.03 (t,  $J=5.7\text{Hz}$ , 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  138.0, 136.2, 128.5, 121.2, 112.0, 119.6, 110.6, 99.9, 72.4, 59.1, 28.7.

[0042] 实施例6:2-((1,3-二氧杂戊环-2-基)甲基)-1H-吡啶的合成

[0043] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-(3-(2-硝基苯)丙烷)-1,3-二氧杂戊烷(47.5 mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量) 和  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL 无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品19.9mg浅黄色固体, 收率49%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.56 (s, 1H), 7.58 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H), 7.36 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 1H), 7.16 (m, 1H), 7.13-7.07 (m, 1H), 6.36 (s, 1H), 5.14 (t,  $J=4.6\text{Hz}$ , 1H), 4.10-4.01 (m, 2H), 3.99-3.90 (m, 2H), 3.18 (d,  $J=4.5\text{Hz}$ , 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  136.4, 133.5, 128.5, 121.5, 120.1, 119.7, 110.7, 103.5, 101.9, 65.3, 33.4.

[0044] 实施例7:2-((1,3-二氧杂戊环)-2-基)-1H-吡啶的合成

[0045] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-(2-硝基苯)-1,3-二氧杂戊烷(39.0mg, 0.20 mmol, 1.0当量), 二聚合羟基(1,5-环辛二烯)铯(I) (0.01mmol, 0.05当量) 和叔丁醇钠(1.0mmol, 5.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL甲苯作溶剂。70℃搅拌反应10小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品22.8mg灰白色固体, 收率60%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.38 (s, 1H), 7.64-7.58 (m, 1H), 7.40-7.34 (m, 1H), 7.24-7.17 (m, 1H), 7.14-7.09 (m, 1H), 6.63 (d,  $J=2.0\text{Hz}$ , 1H), 6.08 (s, 1H), 4.16-4.12 (m, 2H), 4.09-4.06 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  136.1, 134.5, 128.0, 122.8, 121.2, 120.1, 111.4, 102.4, 99.0, 65.3.

[0046] 实施例8:2-(丙烯-1-烯-2基)-1H-吡啶的合成

[0047] 干燥的25mLSchlenk管中加入1-(3-甲基-3-丁烯基)-2-硝基苯(38.2mg, 0.20

mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量) 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (196 mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品14.2mg灰白色固体, 收率45%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.20 (s, 1H), 7.63 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.37 (d, J=8.1 Hz, 1H), 7.20 (t, J=10.0Hz, 1H), 7.10 (t, J=10.0Hz, 1H), 6.60 (d, J=2.1Hz, 1H), 5.33 (s, 1H), 5.12 (s, 1H), 2.23 (s, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 138.6, 136.6, 135.3, 128.9, 122.8, 120.9, 120.1, 110.7, 109.6, 101.3, 20.7。

[0048] 实施例9:2-(丙烯-1-烯-2基)-5-甲基-1H-吡啶的合成

[0049] 干燥的25mLSchlenk管中加入4-甲基-2-(3-甲基-3-丁烯基)-2-硝基苯(41.2 mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量) 和  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL 无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品18.6mg黄色固体, 收率54%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.08 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.23 (d, J=8.2Hz, 1H), 7.04 (d, J=9.5Hz, 1H), 6.50 (s, 1H), 5.29 (s, 1H), 5.08 (s, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.21 (s, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 138.7, 135.4, 135.0, 129.2, 124.4, 120.5, 110.4, 109.3, 100.9, 21.6, 20.7。

[0050] 实施例10:2-苯基-1H吡啶的合成

[0051] 干燥的25mLSchlenk管中加入1-硝基-2-苯乙基苯(45.4mg, 0.20mmol, 1.0 当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量) 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (196mg, 0.60 mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品36.7mg白色固体, 收率92%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.34 (s, 1H), 7.66 (t, J=8.6Hz, 3H), 7.46 (t, J=7.7Hz, 2H), 7.41 (d, J=8.2 Hz, 1H), 7.34 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.22 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.15 (t, J=7.5Hz, 1H), 6.86-6.84 (m, 1H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 138.0, 136.9, 132.5, 129.4, 129.2, 127.8, 125.3, 122.5, 120.8, 120.4, 111.0, 100.1。

[0052] 实施例11:2-(4-甲氧基苯)-1H吡啶的合成

[0053] 干燥的25mLSchlenk管中加入1-(4-甲氧基苯)-2-硝基苯(51.5mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量) 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品34.1mg灰白色固体, 收率 76%。 $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.26 (s, 1H), 7.66-7.55 (m, 3H), 7.38 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.20-7.14 (m, 1H), 7.11 (m, 1H), 7.01-6.94 (m, 2H), 6.72 (dd, J=2.1, 0.8Hz, 1H), 3.86 (s, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 159.5, 138.1, 136.8, 129.6, 126.6, 125.3, 122.1, 120.5, 120.3, 114.6, 110.9, 99.0, 55.5。

[0054] 实施例12:2-苯基-6-甲基-1H-吡啶的合成

[0055] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-硝基-4-甲基苯乙基苯(48.3mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量) 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品

25.7mg浅黄色固体,收率62%。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ8.29 (s, 1H), 7.68 (dd, J=8.2, 1.0Hz, 2H), 7.50-7.41 (m, 3H), 7.34 (dd, J=15.1, 7.8Hz, 2H), 7.05 (dd, J=8.2, 1.2Hz, 1H), 6.78 (d, J=1.3Hz, 1H), 2.48 (s, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (126MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ138.1, 135.3, 132.6, 129.7, 129.6, 129.1, 127.7, 125.2, 124.1, 120.4, 110.7, 99.7, 21.6。

[0056] 实施例13:2-苯基-6-甲氧基-1H-吡啶的合成

[0057] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-硝基-4-甲氧基苯乙基苯(51.5mg, 0.20 mmol, 1.0当量), 醋酸铯(II) (0.005mmol, 0.025当量)和磷酸钾(0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水N,N-二甲基乙酰胺作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品31.7mg浅黄色固体, 收率71%。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ8.30 (s, 1H), 7.65 (dd, J=8.3, 1.1Hz, 2H), 7.53 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.45 (t, J=7.8Hz, 2H), 7.32 (t, J=7.4Hz, 1H), 6.92 (d, J=2.1Hz, 1H), 6.83 (dd, J=8.6, 2.3Hz, 1H), 6.79 (dd, J=2.1, 0.7Hz, 1H), 3.89 (s, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (126MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ156.8, 137.8, 136.9, 132.7, 129.1, 127.4, 124.8, 123.7, 121.4, 110.3, 99.9, 94.6, 55.8。

[0058] 实施例14:2-甲基-6-苯基1H-吡啶的合成

[0059] 干燥的25mLSchlenk管中加入3-硝基-4-丙基-1,1'-联苯(45.4mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量)和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品38.6mg白色固体, 收率93%。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ7.84 (s, 1H), 7.65 (d, J=7.2Hz, 2H), 7.58 (d, J=8.2Hz, 1H), 7.45 (dd, J=14.2, 6.7Hz, 3H), 7.36 (dd, J=8.2, 1.5Hz, 1H), 7.33 (t, J=7.4Hz, 1H), 6.25 (s, 1H), 2.45 (s, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (126MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ142.6, 136.7, 136.0, 134.5, 128.8, 128.6, 127.4, 126.5, 119.9, 119.6, 108.9, 100.4, 13.9。

[0060] 实施例15:2-甲基-6-(4-甲氧基苯)-1H吡啶的合成

[0061] 干燥的25mLSchlenk管中加入4'-甲氧基-3-硝基-4-丙基-1,1'-联苯(54.3mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量)和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品31.4mg白色固体, 收率66%。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ7.79 (s, 1H), 7.55 (dd, J=8.5, 3.0Hz, 3H), 7.39 (s, 1H), 7.31 (dd, J=8.1, 1.3Hz, 1H), 6.98 (d, J=8.7Hz, 2H), 6.23 (s, 1H), 3.86 (s, 3H), 2.43 (s, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (126MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ158.6, 136.8, 135.7, 135.2, 134.2, 128.3, 119.8, 119.3, 114.2, 108.5, 100.3, 100.1, 55.5, 13.9。

[0062] 实施例16:2-甲基-6-(4-三氟甲基苯)-1H吡啶的合成

[0063] 干燥的25mLSchlenk管中加入4'-三氟甲基-3-硝基-4-丙基-1,1'-联苯(62.0mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二羰基乙酰丙酮铯(I) (0.005mmol, 0.025当量)和叔丁醇钾(0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL1,4-二氧六环作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品25.1mg浅黄色固体, 收率46%。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ7.97 (s, 1H), 7.73 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.70-7.64 (m, 2H), 7.63-7.57 (m, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.33 (d, J

=9.7Hz, 1H), 6.26 (s, 1H), 2.48 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 146.0, 136.5, 132.8, 129.2, 127.5, 125.6 (q, J=3.6Hz), 124.5 (q, J=270.9Hz), 120.1, 119.4, 109.0, 100.5, 13.9.  $^{19}\text{F}$ NMR (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ -62.2.

[0064] 实施例17:2-甲基-6-氟-1H吡啶的合成

[0065] 干燥的25mLSchlenk管中加入3-硝基-4-氟-苯乙基苯(49.1mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品22.5mg浅黄色油状液体, 收率63%。 $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.36 (s, 1H), 7.64 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.53 (dd, J=8.6, 5.4 Hz, 1H), 7.45 (t, J=7.7Hz, 2H), 7.33 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.09 (d, J=9.5Hz, 1H), 6.93-6.85 (m, 1H), 6.80 (d, J=1.2Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 160.0 (d, J=238.3Hz), 138.4, 136.7 (d, J=12.6Hz), 132.1, 129.1, 127.8, 125.8, 125.0, 121.4 (d, J=10.0Hz), 109.0 (d, J=24.5Hz), 99.8, 97.3 (d, J=26.2Hz).  $^{19}\text{F}$ NMR (471MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ -120.3.

[0066] 实施例18:2-甲基-6-氯-1H吡啶的合成

[0067] 干燥的25mLSchlenk管中加入3-硝基-4-氯-苯乙基苯(52.3mg, 0.20mmol, 1.0当量), 三苯基膦氯化铯(I)(0.005mmol, 0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品14.3mg浅黄色固体, 收率31%。 $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.35 (s, 1H), 7.65 (d, J=7.2Hz, 2H), 7.53 (d, J=8.4Hz, 1H), 7.45 (t, J=7.6Hz, 2H), 7.39 (s, 1H), 7.35 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.09 (dd, J=8.4, 1.9Hz, 1H), 6.80 (d, J=1.2Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 138.6, 137.1, 131.9, 129.1, 128.0, 127.8, 125.2, 122.1, 121.5, 121.0, 110.8, 99.9.

[0068] 实施例19:2-甲基-6-乙酰基-1H吡啶的合成

[0069] 干燥的25mLSchlenk管中加入3-硝基-4-丙基-苯乙酮(48.3mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品13.2mg浅黄色固体, 收率38%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.21 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.70 (dd, J=8.3, 1.5Hz, 1H), 7.52 (d, J=8.3Hz, 1H), 6.28 (s, 1H), 2.65 (s, 3H), 2.50 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 198.6, 139.8, 135.7, 133.3, 130.7, 120.6, 119.2, 111.2, 101.3, 26.9, 14.2.

[0070] 实施例20:(E)-2-甲基-6-苯乙烯基-1H吡啶的合成

[0071] 干燥的25mLSchlenk管中加入(E)-1-丙基-2-硝基-4-苯乙烯基苯(53.5mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二(乙烯)氯铯二聚体(I)(0.005mmol, 0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水四氢呋喃作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚: 乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品28.4mg浅黄色固体, 收率61%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.83 (s, 1H), 7.52 (d, J=7.4Hz, 2H), 7.49 (d, J=8.2Hz, 1H), 7.43-7.30 (m, 4H), 7.25-7.19 (m, 2H),

7.09 (d, J=16.3Hz, 1H), 6.21 (s, 1H), 2.44 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 138.1, 136.6, 136.2, 130.8, 130.3, 129.2, 128.8, 127.1, 126.4, 126.3, 119.9, 118.7, 108.8, 100.9, 14.0.

[0072] 实施例21: (E)-2-甲基-6-苯乙炔基-1H吡啶的合成

[0073] 干燥的25mLSchlenk管中加入(E)-1-丙基-2-硝基-4-苯乙炔基苯(53.6mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品9.7mg棕黄色固体, 收率21%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.92 (s, 1H), 7.57 (d, J=6.7Hz, 2H), 7.49 (d, J=7.9 Hz, 2H), 7.40-7.32 (m, 3H), 7.29 (t, J=4.1Hz, 1H), 6.25 (s, 1H), 2.48 (d, J=1.0Hz, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 137.0, 135.7, 131.6, 129.5, 128.5, 127.9, 124.1, 123.7, 119.7, 115.3, 113.8, 101.1, 91.4, 87.7, 14.0.

[0074] 实施例22: 3-甲基-1H吡啶的合成

[0075] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-异丙基硝基苯(33.1mg, 0.20mmol, 1.0当量), 四羧基二氯化二铯(I)(0.005mmol, 0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg, 0.60 mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL二甲基亚砷作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品21.5mg黄色固体, 收率82%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.87 (s, 1H), 7.60 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.35 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.21 (t, J=7.0 Hz, 1H), 7.14 (t, J=7.4Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 2.35 (d, J=1.2Hz, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 136.4, 128.4, 122.0, 121.7, 119.2, 119.0, 111.9, 111.1, 9.8.

[0076] 实施例23: 2-甲基-3羧酸甲酯-1H吡啶的合成

[0077] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-(2-硝基苯基)丁酸甲酯(46.6mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg, 0.60mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品12.5mg黄色固体, 收率33%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.36 (s, 1H), 8.09 (d, J=7.2Hz, 1H), 7.31 (d, J=7.0Hz, 1H), 7.25-7.17 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 2.75 (s, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 166.6, 144.1, 134.6, 127.2, 122.5, 121.9, 121.4, 110.6, 104.7, 50.9, 14.4.

[0078] 实施例24: 2-苯基-3H-苯并[e]吡啶的合成

[0079] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-苯乙基-1-硝基萘(55.5mg, 0.20mmol, 1.0当量), 二聚醋酸铯(2.2mg, 0.005mmol, 0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg, 0.60 mmol, 3.0当量), 置换氩气三次, 氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时, 冷却至室温后减压蒸除溶剂, 经柱层析分离, 石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱, 旋干溶剂真空干燥后得产品40.2mg黄色固体, 收率85%。 $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.66 (s, 1H), 8.28 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.91 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.72 (d, J=7.3 Hz, 2H), 7.65-7.52 (m, 3H), 7.52-7.43 (m, 3H), 7.38 (d, J=1.6Hz, 1H), 7.33 (t, J=7.4Hz, 1H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 136.1, 133.2, 132.5, 129.4, 129.1, 128.7, 128.1, 127.4, 125.9, 124.9, 124.3, 123.6, 123.4, 123.0, 112.5, 99.4.

[0080] 实施例25: 3-甲基-1H-苯并[e]吡啶的合成

[0081] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-异丙基-1-硝基萘(51.5mg,0.20mmol,1.0 当量),二聚醋酸铯(2.2mg,0.005mmol,0.025当量)和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(196mg,0.60 mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品26.8mg浅黄色固体,收率74%。

[0082] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ8.57 (s, 1H), 7.95 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.71 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.53 (dd, J=15.9, 8.3Hz, 2H), 7.44 (t, J=7.5Hz, 1H), 7.03 (s, 1H), 2.43 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (126MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ130.7, 130.4, 128.9, 125.3, 124.0, 123.8, 121.8, 120.0, 119.9, 119.4, 119.1, 113.4, 9.9.

[0083] 实施例26:1H-二苯并[e,g]吡啶的合成

[0084] 干燥的25mLSchlenk管中加入9-乙基-10-硝基菲(50.3mg,0.20mmol,1.0 当量),二聚醋酸铯(2.2mg,0.005mmol,0.025当量)和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(196mg,0.60 mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品35.1mg浅黄色固体,收率80%。

[0085] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ8.85 (s, 1H), 8.71 (dd, J=19.1, 8.1Hz, 2H), 8.26 (d, J=7.9Hz, 1H), 7.90 (d, J=7.4Hz, 1H), 7.65 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.62-7.53 (m, 3H), 7.22 (t, J=2.6Hz, 1H), 7.10 (t, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ128.7, 128.4, 128.3, 127.1, 126.9, 126.6, 124.6, 124.2, 124.0, 123.48, 123.46, 123.2, 121.6, 120.7, 119.6, 103.2.

[0086] 实施例27:2-呋喃1H-吡啶的合成

[0087] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-(2-硝基乙苯)呋喃(43.4mg,0.20mmol,1.0 当量),二聚醋酸铯(2.2mg,0.005mmol,0.025当量)和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(196mg,0.60 mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品31.5mg黄色固体,收率86%。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ8.48 (s, 1H), 7.64 (d, J=7.9Hz, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.41 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.23 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.15 (t, J=8.0Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.66 (d, J=3.4Hz, 1H), 6.54 (dd, J= 3.4, 1.8Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ147.9, 141.9, 136.2, 129.3, 129.0, 122.6, 120.8, 120.5, 112.0, 111.0, 105.5, 98.9.

[0088] 实施例28:8-(2-1H-吡啶基)喹啉的合成

[0089] 干燥的25mLSchlenk管中加入8-(2-硝基乙苯基)喹啉55.6mg,0.20mmol, 1.0当量),二聚醋酸铯(2.2mg,0.005mmol,0.025当量)和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(196mg, 0.60mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品30.6mg黄色固体,收率64%。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ12.60 (s, 1H), 9.02 (dd, J=4.2, 1.8Hz, 1H), 8.38 (dd, J=7.4, 1.2 Hz, 1H), 8.22 (dd, J=8.3, 1.7Hz, 1H), 7.72 (dd, J=18.0, 7.9Hz, 2H), 7.61 (t, J=7.7Hz, 1H), 7.56 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.48 (dd, J=8.3, 4.2Hz, 1H), 7.22 (t, J=7.5Hz, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.13 (t, J=7.1Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (126MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ149.2, 145.4, 137.8, 137.4, 137.0, 129.4, 128.9, 128.2, 127.6, 127.2, 126.9, 122.2, 121.2, 120.6, 119.8, 111.8, 100.4.

[0090] 实施例29:2-甲基-3-苯基-1H-吡啶的合成

[0091] 干燥的25mLSchlenk管中加入2-(1-苯丙基)硝基苯(48.3mg,0.20mmol,1.0当量),二聚醋酸铯(2.2mg,0.005mmol,0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196mg,0.60 mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品13.3mg灰白色固体,收率33%。

[0092]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.96 (s, 1H), 7.68 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H), 7.53 (d,  $J=8.3\text{Hz}$ , 2H), 7.47 (t,  $J=7.7\text{Hz}$ , 2H), 7.38-7.28 (m, 2H), 7.24-7.15 (m, 1H), 7.12 (t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H), 2.52 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 135.6, 135.4, 131.5, 129.6, 128.6, 128.0, 125.9, 121.7, 120.1, 118.9, 114.7, 110.4, 12.7.

[0093] 实施例30:2-甲基-3-(4-甲氧基苯)-1H-吡啶的合成

[0094] 干燥的25mLSchlenk管中加入1-(1-(4-甲氧基苯)丙基)硝基苯(54.2mg,0.20 mmol,1.0当量),二聚醋酸铯(2.2mg,0.005mmol,0.025当量)和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (196 mg,0.60mmol,3.0当量),置换氩气三次,氩气保护下加入3mL无水DMF作溶剂。140℃搅拌反应24小时,冷却至室温后减压蒸除溶剂,经柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯=20:1洗脱,旋干溶剂真空干燥后得产品21.6mg棕黄色油状液体,收率45%。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.94 (s, 1H), 7.63 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H), 7.44 (d,  $J=8.7\text{Hz}$ , 2H), 7.33 (d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.16 (t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H), 7.11 (t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H), 7.03 (d,  $J=8.7\text{Hz}$ , 2H), 3.88 (s, 3H), 2.49 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 158.0, 135.3, 131.1, 130.6, 130.2, 128.2, 127.9, 127.1, 121.5, 119.9, 118.9, 114.2, 114.1, 110.4, 55.5, 12.6。