

空气下无配体钯催化二苯胺和卤代芳烃的 C—N 偶联

张斌彬 詹丹 张小平 向沁洁 曾庆乐*

(成都理工大学 材料与化学化工学院 绿色催化合成研究所 成都 610059)

摘要 研究了空气下无配体 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 在弱碱碳酸钾存在下催化二苯胺和溴代芳烃的 C—N 偶联合成三苯胺类化合物。与传统合成方法相比, 该反应可以在无配体存在下在空气和温和的条件下进行, 即, 无需无水无氧操作条件, 操作特别方便。催化剂用量、碱、溶剂、反应温度、反应时间等因素对反应的影响均做了考察。优化的反应条件是: 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 mol%) 和 K_2CO_3 (1.5 equiv.) 存在下, 二苯胺和溴代芳烃在 DMSO 中在空气下在 90 °C 加热 24 h。溴代芳烃上的吸电子基团和二苯胺上的给电子基团有利于该偶联反应的进行, 其中 4-硝基三苯胺的产率高达 93%。

关键词 无配体; 空气; 钯催化; 三苯胺; 4-硝基三苯胺; C—N 偶联反应

Ligand-free Pd-Catalyzed C—N Coupling of Diphenylamine and Aryl Halides under Air

Zhang, Binbin Zhan, Dan Zhang, Xiaoping Xiang, Qinjie Zeng, Qingle*

(Institute of Green Catalysis and Synthesis, College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract Triphenylamine derivatives are extensively used as a number of organic dyes, drugs, intermediates, dye-sensitized solar cells (DSSCs) and organic electroluminescence materials. It is valuable to discover a new synthetic method of triphenylamines with mild reaction conditions, easy-operation, and cheap starting materials. During our research of C—H bond activation, accidentally we found palladium acetate accomplished the C—N cross coupling of diphenylamine and 4-nitrobromobenzene under air. This discovery meets one of hot research topics of modern organic chemistry, that is, transition-metal-catalyzed reactions which must operate under inert atmosphere in the traditional procedures now can be performed under air. Consequently, ligand-free $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -catalyzed C—N cross coupling of diphenylamines and aryl halides under air for synthesis of triphenylamines was studied in details. The effect of catalyst loading, base, additives, solvents and reaction time on this transformation was investigated. The optimized conditions were as follows: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 mol%), K_2CO_3 (1.5 equiv.), heated at 90 °C in DMSO under air. Electron-withdrawing group of phenyl bromides and electron-donating group of diphenylamine benefit the coupling reaction, and among them, 4-nitrodiphenylamine gave yield up to 93%. Compared with traditional methods, the reactions were conducted under air and mild conditions in absence of ligand, that is, anhydrous and oxygen-free conditions are not required, and operation is extremely easy.

Keywords ligand-free; under air; palladium catalysis; triphenylamines; 4-nitrodiphenylamine; C—N cross coupling

1 引言

三苯胺类化合物具有独特的自由基性质, 可作为一种稳定的自由基来源, 也可作为电化学反应的催化剂和温和的选择性氧化试剂等^[1], 同时含有三苯胺类化合物结构单元的化合物可以用于制备电荷传输材料^[2,3]、电致发光材料^[4]、有机染料^[5,6]和药物^[7]等。在三苯胺衍生物中 4-硝基三苯胺含有可以方便转化为其它官能团的硝基, 便于合成三苯胺的衍生物, 是一种重要的中间体^[8~10]。

合成三苯胺类化合物的传统方法有: 硝化还原法、Ullmann 合成法以及 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 合成法^[11]; 近年来, 研究者多采用过渡金属催化来制备三苯胺类化合物, 其中钯催化合成此类化合物逐渐发展成一个普遍、可靠、实用的方法^[12~15]。但是, 在已报道的钯催化合成三苯胺类化合物的反应中需加入价格昂贵的膦配体和强碱来催化反应^[16~20]。一方面, 由于钯催化剂以及膦配体对空气的敏感性, 此类反应都要求惰性气体保护, 在无氧环境下进行反应, 反应中所需要的液态试剂也需进行脱水脱氧处

* E-mail: qinglezeng@hotmail.com

Received February 12, 2012; published May 18, 2012.

Project supported by the International Sci-tech Cooperation and Exchange Research of Sichuan Province (No. 2011HH0016), Incubation Program for Excellent Innovation Team of Chengdu University of Technology (No. HY0084), Opening Fund of State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection (No. SKLGP2012K005).

项目受四川省国际科技合作与交流研究计划项目(No. 2011HH0016)、成都理工大学优秀创新团队培育计划(No. HY0084)和地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室开放基金(No. SKLGP2012K005)资助。

理,使得该反应实现扩大的工业化生产存在一定的困难.另一方面,强碱性的催化体系缩小了底物的适用范围.因此,寻求一种条件温和,操作便利,原料廉价易得,便于工业生产的合成方法具有重要的科研价值和工业生产意义.

当今有机化学的研究前沿之一是,无需传统的无氧操作条件,可以在空气下直接实现过渡金属催化的反应,例如,在空气下钯催化的 Suzuki 偶联反应^[21~24],在空气下铱催化的转移氢化反应^[25].过渡金属钯催化的反应一般需要空气敏感、昂贵的膦配体来稳定金属钯;最近,无需膦配体的钯催化 Suzuki 反应^[21~24]、羰基偶联^[26]、Sonogashira 反应^[27]等合成方法也受到重视,得到快速发展.

在研究碳氢键官能化的实验中,我们偶然发现,在空气和弱碱性条件下,无配体钯催化硝基溴苯与二苯胺顺利发生 C—N 偶联反应生成 4-硝基三苯胺.这与当前有机化学研究前沿相一致——空气下实现以前需要惰性气氛保护的反应.有文献报道在空气下铁/铜共催化剂催化碘代芳烃的胺化反应,但是,对溴代芳烃不适用;另外,我们未见有钯催化在空气下的胺化反应.因此,在长期研究过渡金属催化有机反应的基础上^[28~31],我们对钯催化的二苯胺和溴代芳烃的 C—N 偶联进行比较详细的研究(Figure 1).

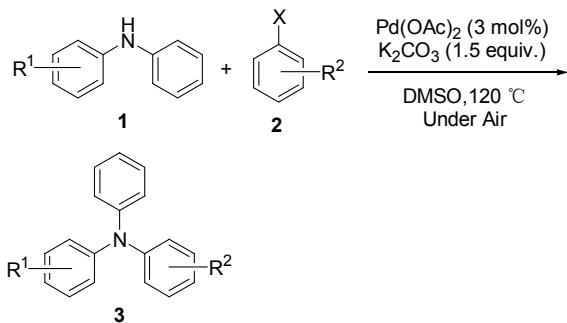


图 1 钯催化的二苯胺和溴代芳烃的 C—N 偶联

Figure 1 Palladium-catalyzed C—N cross coupling of diphenylamines and aryl bromides

2 结果与讨论

2.1 催化剂的用量、反应温度和反应气氛对该偶联反应的影响

我们以二苯胺(1 mmol)和对溴硝基苯(1.5 mmol)作为反应底物,分别对催化剂的用量、反应温度、反应气氛,加入碱的类型、反应时间进行了考察,以此来确定 C—N 偶联的最佳反应条件(Figure 2).

由表 1 数据可看出,没有催化剂,该反应不能进行(Entry 1).在空气下敞口容器中 120 °C 下反应 24 h 反应有较高的产率,且随着催化剂醋酸钯的用量增加有增加的趋势,但 3 mol% 以后趋于平缓(Entries 2~5),因而,3 mol% 的醋酸钯作为我们优先的催化剂量.另一方面,

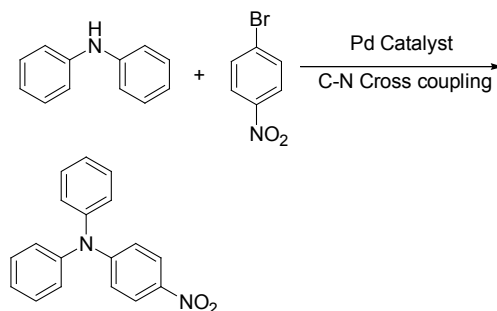


图 2 钯催化的二苯胺和对溴硝基苯的 C—N 偶联

Figure 2 Palladium-catalyzed C—N coupling of diphenylamine and 4-bromonitrobenzene

反应气氛对产率影响明显,使用密封反应容器时产率明显下降(Entry 6);若使用惰性气体氩气保护进行绝对无氧反应,则只能得到痕量产物(Entry 7).所以,在该催化体系中,氧气可能参与了 Pd(OAc)₂ 的催化过程,可能主要作用是避免二价的 Pd(OAc)₂ 被还原成钯黑.反应温度对该反应产生明显的影响.反应温度降低到 90 °C,产率下降(Entry 8).在室温下,就是增加催化剂用量到 10 mol%,反应都不能进行.

表 1 催化剂用量、反应温度和反应气氛的影响^a

Table 1 Effect of quantity of catalyst, temperature and atmosphere

Entry	Pd(OAc) ₂ (mol%)	Atmosphere	Yield/%
1	0	Air	0
2	1	Air	54
3	3	Air	93
4	5	Air	93
5	10	Air	95
6	3	Air, sealed	11
7	3	Argon	Trace
8 ^b	3	Air	79

^a Reaction conditions: diphenylamine (1 mmol), 4-bromonitrobenzene (1.5 mmol), K₂CO₃ (1.5 mmol), DMSO (5 mL), at 120 °C for 24 h unless otherwise mentioned. ^b Reaction at 90 °C.

2.2 碱和反应时间对反应的影响

反应体系中加入的碱以及反应时间对该反应的影响如表 2 所示.与传统的 Pd(0)/单膦配体催化的 C—N 偶联反应不同,强碱,像 NaOBu-*t*, KOBu-*t*, NaOH, KOH, 反而不利于该催化体系,产率均较低(Table 2, Entries 1~4).碳酸盐类弱碱催化效果较好,尤其是具有较大原子半径的弱碱 K₂CO₃ 和 Cs₂CO₃ 有较高的产率(Entries 5~7).考虑到 K₂CO₃ 比 Cs₂CO₃ 更廉价易得,而且, Cs₂CO₃ 极易容易潮解而变质,故选择 K₂CO₃ 作为该反应体系使用的碱(Entry 7).降低碱的用量为 1.0 mmol,产率降低(Entry 8).延长反应时间产率未见明显变化(Entry 9),而降低反应时间产率下降明显(Entry 10),反应时间 24 h 作为该反应体系的优化时间(Entry 7).

表2 碱和反应时间的影响^a

Table 2 Effect of base and reaction time

Entry	Base (mmol)	Time/h	Yield/%
1	NaOBu- <i>t</i> (1.5)	24	64
2	KOBu- <i>t</i> (1.5)	24	66
3	NaOH (1.5)	24	69
4	KOH (1.5)	24	71
5	Na ₂ CO ₃ (1.5)	24	88
6	CS ₂ CO ₃ (1.5)	24	97
7	K ₂ CO ₃ (1.5)	24	93
8	K ₂ CO ₃ (1.0)	24	75
9	K ₂ CO ₃ (1.5)	36	93
10	K ₂ CO ₃ (1.5)	12	79

^a Reaction conditions: diphenylamine (1 mmol), 4-bromonitrobenzene (1.5 mmol), Pd(OAc)₂ (0.03 mmol), K₂CO₃ (1.5 mmol), DMSO (5 mL), under air, at 120 °C.

2.3 溶剂效应对反应的影响

在已有报道的卤代芳烃胺化反应中, 反应体系中加入的溶剂主要有二甲亚砜(DMSO), 甲苯, 1,4-二氧六环, 二甲基甲酰胺(DMF), 二甲基乙酰胺(DMA)和邻二氯苯. 有报道认为在 C—N 偶联反应中, Pd(OAc)₂/DMSO 对偶联反应有很好的促进作用, 并推测 DMSO 在反应中不仅仅是作为溶剂, 很可能参与了 Pd(OAc)₂ 催化过程. 为了确定 DMSO 的溶剂效应对该反应体系是否有促进作用, 同时选择能够得到理想产率的溶剂, 分别考察在反应体系中使用不同溶剂时的产率, 考察结果如表 3 所示.

表3 溶剂效应对反应的影响^a

Table 3 Effect of solvent on the reaction

Entry	Solvent	Yield/%
1	二甲亚砜(DMSO)	93
2	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺(DMF)	83
3	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺(DMA)	79
4	邻二氯苯	82
5 ^b	甲苯	65
6 ^b	1,4-二氧六环	61

^a Reaction conditions: diphenylamine (1 mmol), 4-bromonitrobenzene (1.5 mmol), Pd(OAc)₂ (0.03 mmol), K₂CO₃ (1.5 mmol), Solvent (5 mL), under air, at 120 °C. ^b Reaction at 90 °C.

具有较高沸点的溶剂由于可以在 120 °C 敞口容器中反应时不挥发, 产率均较高(Entries 1~4); 而反应体系中溶剂选择甲苯和 1,4-二氧六环在 90 °C 反应时, 产率均下降(Entries 5, 6), 这与考察反应温度影响的表 1 结果一致, 该反应在 120 °C 可以得到较为理想的产率.

在高沸点溶剂中, 选用 DMSO 为溶剂时反应产率最高(Entry 1), 在该 C—N 偶联反应体系中 DMSO 很可能对 Pd(OAc)₂ 的催化效果有促进作用, 可能是由于 DMSO 本身具有弱碱性; 另一方面, 在碱性加热条件下, DMF 和 DMA 可能部分水解, 不利于反应进行, 而沸点

最高的邻二氯苯易燃且有刺激性气味, 因此, 选择 DMSO 作为该反应体系的溶剂较为合适.

2.4 优化反应条件下底物范围的考察

根据二苯胺与对溴硝基苯反应条件优化的结果, 在优化条件下进行其它卤代芳烃与二苯胺的反应以及取代二苯胺和溴代芳烃的反应, 如 Figure 1 反应方程式所示, 实验结果见表 4.

表4 优化反应条件下底物范围的考察^a

Table 4 Substrates investigation under the optimal reaction conditions

Entry	R ¹	R ²	X	Product	Yield/%
1	H	H	Cl	3a	36
2	H	H	Br	3a	47
3	H	H	I	3a	49
4	H	<i>o</i> -NO ₂	Br	3b	77
5	H	<i>m</i> -NO ₂	Br	3c	71
6	H	<i>p</i> -NO ₂	Br	3d	93
7	H	<i>p</i> -NO ₂	Cl	3d	70
8	H	<i>p</i> -CHO	Br	3e	89
9	H	<i>p</i> -CN	Br	3f	86
10	H	<i>p</i> -COCH ₃	Br	3g	74
11	H	<i>p</i> -COOCH ₃	Br	3h	72
12	H	<i>p</i> -CH ₃	Br	3i	43
13	H	<i>p</i> -CH ₃	Cl	3i	30
14	H	<i>p</i> -OH	Br	3j	42
15	3-CH ₃	<i>p</i> -CH ₃	Br	3k	62
16	3-CH ₃	<i>p</i> -NO ₂	Br	3l	95
17	2-NO ₂	<i>p</i> -CH ₃	Br	3m	29
18	2-NO ₂	<i>p</i> -NO ₂	Br	3n	59

^a Reaction conditions: diphenylamine or substituted diphenylamine (1 mmol), aryl halide (1.5 mmol), Pd(OAc)₂ (0.03 mmol), K₂CO₃ (1.5 mmol), DMSO (5 mL), under air, at 120 °C for 24 h.

碘代芳烃和溴代芳烃的产率明显高于氯代芳烃(Entries 1~3), 由于碘代芳烃价格较溴代芳烃高, 从原料廉价易得的角度考虑, 选择溴代芳烃作为原料考察其它取代卤代芳烃的反应情况. 对于溴代芳烃, 对位取代为吸电子基团时反应产率较高(Entries 6~14), 对位和邻位取代产率较高(Entries 4~6), 含吸电子基团的对位取代溴代芳烃均有较好的反应结果, 其中和对硝基溴苯反应的产率达到 93 (Entry 7). 取代基不同时, 氯代芳烃有类似结果(Entries 1, 7, 13). 二苯胺 3-位上连有给电子基团时, 反应产率提高明显(Entries 15~16); 2-位上连有吸电子基团时, 反应产率下降(Entries 17~18).

3 结论

本文报道了一种以二苯胺和卤代芳烃为原料, 在弱碱和空气下以 Pd(OAc)₂ 为催化剂的 C—N 偶联反应. 与传统的钯催化 C—N 偶联反应不同, 该催化体系的反应条件温和, 可在空气下进行, 无需配体, 对于底物是含

吸电子基团的溴代芳烃和含有给电子基团的取代二苯胺有较高的产率,适用于合成三苯胺类化合物。

4 实验部分

4.1 仪器和试剂

Bruker Advance II 300 MHz 型核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); Bruker TENSOR-27 型红外光谱仪(KBr 压片)。实验中所用试剂均为分析纯,使用前未做纯化处理;分析测定中所用试剂为色谱纯;柱层析色谱使用 300~400 目的工业硅胶。

4.2 一般实验操作方法

在敞口、干净的 20 mL 试管中,放入磁力搅拌子一枚,依次加入二苯胺或取代二苯胺(1 mmol),溴代芳烃(1.5 mmol), Pd(OAc)₂ (0.03 mmol), K₂CO₃ (1.5 mmol)和溶剂 DMSO (5 mL),振荡混合均匀后,把装了反应原料的敞口试管放在 120 °C 的油浴锅中在空气下加热搅拌反应,以 TLC 监测反应进度,反应完全后停止加热,待试管内混合物冷却后用饱和 NH₄Cl 溶液淬灭反应,反应混合液经过萃取、干燥、减压浓缩后所得的粗产物进行柱层析分离纯化,得到 C—N 偶联产物三苯胺类化合物。

4.3 产物结构表征

三苯胺(**3a**): 白色晶体; m.p. 100~102 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.38~7.25 (m, 6H), 7.08~7.11 (m, 6H), 7.03~6.92 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.5, 129.7, 121.5; IR (KBr) ν: 3061, 3034, 1586, 1493, 1456, 1446, 623, 503, 426 cm⁻¹。

2-硝基三苯胺(**3b**): 黄色固体, m.p. 138~142 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.01 (d, *J*=8 Hz, 1H), 7.60~7.58 (m, 1H), 7.41~7.39 (m, 1H), 7.22~7.18 (m, 4H), 6.89 (d, *J*=6 Hz, 1H), 6.85~6.77 (m, 2H), 6.66~6.60 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 149.3, 145.9, 135.7, 134.9, 133.8, 129.6, 126.8, 126.0, 125.7, 124.0; IR (KBr) ν: 3033, 3029, 1580, 1533, 1314, 843, 749, 651 cm⁻¹。

3-硝基三苯胺(**3c**): 黄色固体, m.p. 128~132 °C, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.63~7.61 (m, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.47~7.45 (m, 1H), 7.24~7.16 (m, 4H), 7.02 (m, 1H), 6.82~6.80 (m, 2H), 6.66~6.60 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 148.8, 145.9, 141.8, 136.7, 130.5, 129.6, 126.8, 125.7, 118.3, 115.6; IR (KBr) ν: 3026, 3024, 1582, 1489, 1314, 843, 790, 701, 651, 544 cm⁻¹。

4-硝基三苯胺(**3d**): 黄色固体; m.p. 145~150 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.03 (d, *J*=9.3 Hz, 2H), 7.49~7.34 (m, 4H), 7.23~7.16 (m, 6H), 6.92 (d, *J*=9.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 152.4, 144.6, 139.1, 128.9, 127.3, 125.4, 124.4, 123.3; IR (KBr) ν: 3029, 3024, 1582, 1489, 1314, 843, 750, 651 cm⁻¹。

4-醛基三苯胺(**3e**): 淡黄色固体; m.p. 120~125 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 9.80 (s, 1H), 7.68 (dd, *J*=7.8, 1.8 Hz, 2H), 7.36~7.31 (m, 4H), 7.18~7.14 (m, 6H), 7.01 (d, *J*=6.0 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 190.4, 153.3, 146.1, 131.3, 129.7, 129.1, 126.3, 125.1, 119.3; IR (KBr) ν: 3434, 3414, 1690, 1602, 1586, 1491, 1331, 1221, 1150, 710, 538 cm⁻¹。

4-氰基三苯胺(**3f**): 黄色固体, m.p. 135~137 °C, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.27~7.25 (m, 2H), 7.03~6.99 (m, 4H), 6.63~6.65 (m, 2H), 6.62~6.61 (m, 2H), 6.47~6.45 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 145.3, 141.8, 133.1, 129.7, 123.4, 120.9, 120.7, 115.8, 107.7; IR (KBr) ν: 3014, 2900, 1860, 1765, 1582, 1489, 1314, 843, 790, 701, 677, 459 cm⁻¹。

4-乙酰基三苯胺(**3g**): 淡黄色固体, m.p. 125~128 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.70~7.68 (m, 2H), 7.22~7.18 (m, 4H), 6.83~6.80 (m, 2H), 6.75~6.72 (m, 2H), 6.64~6.62 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197.0, 150.3, 145.9, 135.4, 129.7, 129.6, 126.8, 124.9, 26.6; IR (KBr) ν: 3034, 2960, 2870, 1850, 1800, 1470, 1380, 1110, 810, 514 cm⁻¹。

4-甲氧羰基三苯胺(**3h**): 白色固体, m.p. 110~115 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.68~7.62 (m, 2H), 7.24~7.16 (m, 4H), 6.82~6.81 (m, 2H), 6.74~6.73 (m, 2H), 6.64~6.62 (m, 4H), 3.89 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 165.9, 150.2, 145.9, 130.8, 129.6, 128, 126.8, 125.7, 124.9, 51.5; IR (KBr) ν: 3000, 2900, 1830, 1700, 1490, 1375, 1115, 1110, 785, 545 cm⁻¹。

4-甲基三苯胺(**3i**): 白色固体; m.p. 102~104 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.03~7.00 (m, 4H), 6.83~6.80 (m, 2H), 6.64~6.60 (m, 2H), 6.48~6.44 (m, 4H), 6.36~6.32 (m, 2H), 2.35 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.8, 138.0, 132.8, 129.7, 122.6, 120.9, 120.7, 24.3; IR (KBr) ν: 3061, 3033, 1588, 1579, 1334, 1285, 1074, 758, 615, 516 cm⁻¹。

4-羟基三苯胺(**3j**): 白色固体; m.p. 99~100 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.03~6.98 (m, 4H), 6.64~6.60 (m, 2H), 6.48~6.47 (m, 2H), 6.46~6.45 (m, 4H), 6.31~6.27 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 152.9, 141.8, 133.6, 129.7, 124.1, 120.9, 120.7, 116.8; IR (KBr) ν: 3061, 3034, 1586, 1493, 1456, 1446, 1221, 1150, 710, 538 cm⁻¹。

4-甲基-*N*-苯基-*N*-(*m*-甲苯基)苯胺(**3k**): 浅黄色油状液, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.00~7.02 (m, 2H), 6.88~6.90 (m, 1H), 6.82~6.80 (m, 2H), 6.63~6.61 (m, 1H), 6.45~6.47 (m, 2H), 6.41~6.43 (m, 1H), 6.35~6.33 (m, 2H), 6.27~6.29 (m, 1H), 2.37~2.35 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.0, 140.9, 139.3, 132.8,

130.0, 129.7, 123.5, 123.2, 122.6, 122.4, 119.7, 24.3; IR (neat) ν : 3076, 3036, 2975, 2885, 1665, 758, 615, 516 cm^{-1} .

4-硝基-*N*-苯基-*N*-(*m*-甲基苯基)苯胺(**3l**): 黄色固体, m.p. 50~53 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7.39~7.34 (m, 2H), 6.90~6.88 (m, 1H), 6.73~6.71 (m, 2H), 6.62~6.60 (m, 1H), 6.46~6.44 (m, 2H), 6.42 (m, 1H), 6.26~6.27 (m, 2H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.6, 145.6, 145.5, 140.0, 139.9, 129.9, 129.7, 127.2, 126.7, 126.4, 125.6, 125.4, 123.7, 117.9, 21.3; IR (KBr) ν : 3036, 2980, 1800, 1670, 1550, 1360, 861, 760, 690 cm^{-1} .

4-甲基-*N*-(2-硝基苯基)-*N*-苯基苯胺(**3m**): 黄色固体, m.p. 65~67 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J=9$ Hz, 1H), 7.41~7.39 (m, 1H), 7.02~7.00 (m, 2H), 6.89~6.87 (m, 1H), 6.82~6.81 (m, 2H), 6.72 (d, $J=6.2$ Hz, 1H), 6.63~6.61 (m, 1H), 6.47~6.46 (m, 2H), 6.35~6.33 (m, 2H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.4, 141.0, 132.8, 138.0, 136.7, 135.8, 132.8, 130.0, 129.7, 124.1, 124.1, 123.2, 122.7, 122.0, 24.3; IR (KBr) ν : 3030, 2900, 1800, 1690, 1627, 1550, 800, 720 cm^{-1} .

4-硝基-*N*-(2-硝基苯基)-*N*-苯基苯胺(**3n**): 黄色固体, m.p. 80~82 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.95~7.94 (m, 2H), 7.93 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 7.40~7.38 (m, 1H), 7.01~7.00 (m, 2H), 6.88~6.87 (m, 1H), 6.72~6.71 (m, 2H), 6.70 (d, $J=6.2$ Hz, 1H), 6.62~6.60 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.1, 142.8, 141.4, 141.0, 135.8, 136.7, 129.7, 123.6, 124.1, 123.2, 122.7, 122.0; IR (KBr) ν : 2990, 1780, 1650, 1600, 1470, 750, 700 cm^{-1} .

References

- [1] Liu, T.; Sun, J.; Li, R.; Tao, X.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1799. (刘涛平, 孙杰, 李瑞, 陶晓春, 有机化学, **2011**, *31*, 1799.)
- [2] Chan, H. S. O.; Ng, S. C.; Leong, L. S.; Tan, K. L. *Synth. Met.* **1995**, *68*, 199.
- [3] Fang, Q.; Xua, B.; Jiang, B.; Fu, H. T.; Zhu, W. Q.; Jiang, X. Y.; Zhang, Z. L. *Synth. Met.* **2005**, *105*, 206.
- [4] Zhang, L.; Li, B.; Lei, B.; Hong, Z.; Li, W. *J. Lumin.* **2008**, *128*, 67.
- [5] Sengupta, S. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 307.
- [6] Zheng, B.; Niu, H.-J.; Bai, X.-Z. *Prog. Chem.* **2008**, *20*, 828. (郑冰, 牛海军, 白续铎, 化学进展, **2008**, *20*, 828.)
- [7] Ramu, B.; Swamy, G. N. *J. Chem. Pharm. Sci.* **2009**, *2*, 73.
- [8] Wu, X.; Davis, A. P.; Lambert, P. C.; Kraig Steffen, L.; Toy, O.; Fry, A. J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2408.
- [9] Liu, J. *CN 101012171A*, **2007**. (刘坚, 中国发明专利, *CN101012171A*, **2007**.)
- [10] Tao, X.-C.; Yang, X.-H.; Huang, Y.-Z.; Sun, J.; Cai, L.-Z.; Cao, X.-J.; Zhu, Z. *CN101538210A*, **2009**. (陶晓春, 杨兴淮, 黄应钊, 孙杰, 蔡良珍, 曹雄杰, 朱哲, 中国发明专利, *CN101538210A*, **2009**.)
- [11] Liu, P.; Li, S.-H.; Li, L.-M.; Wang, X.-Y.; Yin, Y.-Q.; Zhang, Y.-H. *Prog. Chem.* **2005**, *17*, 286. (刘蒲, 李三华, 李利民, 王向宇, 殷元琪, 张玉华, 化学进展, **2005**, *17*, 286.)
- [12] Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2046.
- [13] Beilfeld, A. J.; Brown, G. R.; Fobiser, A. J. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11399.
- [14] Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
- [15] Zhang, Z.-F.; Zhou, W.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, *22*, 685. (张贞发, 周伟澄, 有机化学, **2002**, *22*, 685.)
- [16] Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348.
- [17] Fors, B. P.; Dooleweerd, K.; Zeng, Q.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6576.
- [18] Stambuli, J. P.; Buehl, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9346.
- [19] Urgaonkar, S.; Nagarajan, M.; Verkand, J. G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 815.
- [20] Hartwig, J. F.; Kawatsura, M.; Hauck, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *64*, 5575.
- [21] Han, W.; Liu, C.; Jin, Z.-L. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 501.
- [22] Liu, C.; Yang, W.-B. *Chem. Commun.* **2009**, 6267.
- [23] Wu, N.; Li, X.; Xu, X.; Wang, Y.; Xu, Y.; Chen, X. *Lett. Org. Chem.* **2010**, *7*, 11.
- [24] Liu, C.; Ni, Q.-J.; Qiu, J.-S. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, (16), 3009.
- [25] Tan, J.; Tang, W.; Sun, Y.; Jiang, Z.; Chen, F.; Xu, L.; Fan, Q.; Xiao, J. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6206.
- [26] Li, H.; Yang, M.; Qi, Y.; Xue, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *14*, 2662.
- [27] Gholap, A. R.; Venkatesan, K.; Pasricha, R.; Daniel, T.; Lahoti, R. J.; Srinivasan, K. V. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4869.
- [28] Zeng, Q.; Liu, H.; Cui, X.; Mi, A.; Jiang, Y.; Li, X.; Choi, M. C. K.; Chan, A. S. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 115.
- [29] Zeng, Q.; Wang, H.; Wang, T.; Cai, Y.; Weng, W.; Zhao, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1933.
- [30] Zeng, Q.-L.; Tang, H.-Y.; Zhang, S.; Liu, J.-C. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 1435.
- [31] Zeng, Q.; Gao, Y.; Dong, J.; Weng, W.; Zhao, Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 717.

(Cheng, B.; Lu, Z.)