钯/碳高效绿色催化 Suzuki 交叉偶联反应

初文毅^{a,b} 王 熳^{a,b} 李新民^{a,b} 侯艳君^{a,b} 孙志忠^{*,a,b}^(a) 黑龙江大学化学化工与材料学院 哈尔滨 150080)^(b) 黑龙江省普通高等学校高效转化的化工过程与技术重点实验室 哈尔滨 150080)

摘要 开发了一个以钯/碳为催化剂高效绿色催化 Suzuki 反应制备联苯类化合物的新方法. 该体系以环境友好的聚乙二醇 400 的水溶液为反应溶剂, 加入离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐, 可高效催化溴代芳烃与芳基硼酸的 Suzuki 交叉偶联反应, 并且催化剂可以循环利用 4 次而催化效率没有明显降低.

关键词 钯/碳; Suzuki 反应; 联苯类化合物; 离子液体

Pd/C-Catalyzed Highly Efficient and Green Suzuki Cross-Coupling Reaction

Chu, Wenyi^{a,b} Wang, Man^{a,b} Li, Xinmin^{a,b} Hou, Yanjun^{a,b} Sun, Zhizhong^{*,a,b}^(a) School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)^(b) Key Laboratory of Chemical Engineering Process & Technology for High-efficiency Conversion, College of Heilongjiang Province, Harbin 150080)

Abstract An efficient protocol for the Suzuki reaction catalyzed by Pd/C has been developed in a green solvent. This method is able to prepare a variety of biaryls in high yields. In the presence of 1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide, the cross-coupling reaction of aryl bromides with arylboronic acids proceed smoothly in PEG400 aqueous at 45 °C. The catalyst could be recycled four times without loss of activity.

Keywords Pd/C; Suzuki reaction; biphenyls; ionic liquid

联苯类化合物是一类极为重要的化工中间体, 广泛应用于药物、染料、有机导体、半导体和液晶材料等领域^[1]. 钯催化卤代芳烃与芳基硼酸交叉偶联的 Suzuki 反应是制备这类化合物的重要方法之一^[2~5], 该反应中通常需要加入膦配体或 *N*-杂环卡宾配体等^[6~10]. 但所使用的催化剂配体一般合成步骤困难且成本很高, 另外在合成配体过程中使用大量易挥发、有毒的有机溶剂导致环境污染. 因此, 采用无配体、高效可回收且环境友好的钯催化 Suzuki 反应体系来制备联苯类化合物具有重要研究意义. Pd/C 最初被广泛用于催化加氢等反应, 近年来, 用 Pd/C 催化 Suzuki 反应的体系得到很大的发展^[11~19]. 1994 年, Marck 等^[20]首次报道了 Pd/C 催化的 Suzuki 偶联反应, 但是反应中需要加入三苯基膦作为配体. 该体系以溴代芳烃和三氟硼酸酯为底物可得到相当好的

反应收率. 2001 年, LeBlond 等^[21]报道了以无配体 Pd/C 催化氯代芳烃的 Suzuki 体系, 由于氯代芳烃相对于溴代芳烃价格便宜, 所以发展高效催化氯代芳烃的 Suzuki 反应一直是研究的热点问题. LeBlond 等^[21]通过对溶剂的筛选, 发现使用 DMA/H₂O 比例为 20/1 的混合溶剂时, 连有吸电子基的氯代芳烃的反应收率可达 79% 以上, 但连有给电子基的氯代芳烃的反应收率较低. 2002 年, Köhler 等^[22]对不加配体的 Pd/C 催化 Suzuki 偶联进行研究, 开发了以 NMP/H₂O 为溶剂的 Suzuki 体系, 该体系对于带有多种基团的卤代芳烃都有较好效果, 但是反应温度需要 120 °C. 2007 年, Sajiki 等^[23]报道了以 10% 的 Pd/C 为催化剂, 甲醇为溶剂, 室温下催化溴代芳烃与芳基硼酸的 Suzuki 反应, 产品收率较好, 但是反应中所用溶剂甲醇具有毒性, 对人体有较大伤害. 2010 年, 严新

* E-mail: sunzz@hlju.edu.cn

Received June 30, 2012; revised July 14, 2012; published online July 18, 2012.

Project supported by the Research Project of Education Department of Heilongjiang Province of China (No. 12511383) and the Research Special Funds for Innovation Talent of Harbin of China (No. RC2012XK001005).

黑龙江省教育厅科技(No. 12511383)和哈尔滨市科技局科技创新人才研究专项基金(No. RC2012XK001005)资助项目.

焕等^[24]报道了使用组合型 Pd/C 纳米催化剂催化 Suzuki 偶联反应, 以 DMF/H₂O 为溶剂, 80 °C 下能够较好催化溴代芳烃与芳基硼酸的 Suzuki 反应. 本文采用可回收的 10% Pd/C 为催化剂, 20% 的聚乙二醇 400 水溶液为溶剂, 加入离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([BMIm]NTf₂), 实现了溴代芳烃与芳基硼酸交叉偶联反应, 并制备了一系列联苯类化合物, 同时催化剂可以多次循环使用, 催化效率没有明显降低.

1 结果与讨论

当催化剂确定后, 对 Suzuki 反应的主要影响因素是溶剂、碱和反应温度, 因此以 4-溴硝基苯和苯硼酸为反应模板分别对反应的溶剂、碱和反应温度进行了筛选.

1.1 溶剂对 Suzuki 反应的影响

以 4-溴硝基苯和苯硼酸为模板, 10% Pd/C (2 mol%) 为催化剂, 碳酸钾为碱, 加入离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐, 45 °C 下考察了 PEG400 的不同水溶液对该反应的影响, 实验结果见表 1.

表 1 溶剂对 4-溴硝基苯与苯硼酸 Suzuki 反应的影响^a

Table 1 Effect of different solvents on the Suzuki reaction

Entry	Solvent (V/V)	Time/h	Yield ^b /%
1	PEG400	3.0	56.3
2	PEG400/H ₂ O (1 : 1)	3.0	64.7
3	PEG400/H ₂ O (1 : 2)	3.0	78.1
4 ^c	PEG400/H ₂ O (1 : 2)	2.5	80.3
5	PEG400/H ₂ O (1 : 3)	2.5	85.8
6 ^c	PEG400/H ₂ O (1 : 3)	2.0	90.2
7	PEG400/H ₂ O (1 : 4)	2.0	93.0
8 ^c	PEG400/H ₂ O (1 : 4)	1.5	96.2
9 ^d	PEG400/H ₂ O (1 : 4)	2.0	93.4
10 ^e	PEG400/H ₂ O (1 : 4)	1.5	93.1
11 ^f	PEG400/H ₂ O (1 : 4)	1.5	96.0
12	PEG400/H ₂ O (1 : 5)	2.0	91.0
13 ^c	PEG400/H ₂ O (1 : 5)	1.8	91.2

^a 反应条件: 4-溴硝基苯(1 equiv., 0.5 mmol), 苯硼酸(1.2 equiv., 0.6 mmol), K₂CO₃ (2.5 equiv., 1.25 mmol), 10% Pd/C (2 mol%, 24 mg), 溶剂 4 mL;

^b TLC 检测反应结束后的分离收率; ^c 加入离子液体[BMIm]NTf₂ 0.5 mL;

^d 加入离子液体[BMIm]NTf₂ 0.2 mL; ^e 加入离子液体[BMIm]NTf₂ 0.4 mL;

^f 加入离子液体[BMIm]NTf₂ 0.7 mL.

由表 1 可以看出, 当单独使用 PEG400 作为溶剂时, 溶剂粘度大, 反应效果很差, 仅有 56.3% 的收率, 随着水量的增加, 反应时间缩短, 收率增加, 当加入 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺, 时间缩短, 收率也有少量的提高, 当水量增加到 PEG400/H₂O (V : V=1 : 5) 时, 反应收率会有所下降, 同时加入离子液体也对收率无影响, 但能够缩短反应时间. 当溶剂的水量增加时, 溶剂粘度逐渐下降, 有利于催化剂分散, 能够缩短反应时间、提高收率, 但水量太多时[PEG400/H₂O (V :

V=1 : 5)]催化剂稳定性下降, 有钯黑较多析出, 使反应收率下降; 当加入离子液体时有利于催化剂的分散与稳定, 不加入离子液体会析出钯黑的析出, 加入离子液体会减少钯黑的析出, 可以缩短反应时间; 离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐的加入量的增加会促进反应进行(表 1, Entries 8~11), 当加入量达到 0.5 mL 时能够最有效的促进反应, 再继续增加量反应收率没有明显增加, 因此选用 PEG400/H₂O 的体积比 1 : 4, 加入少量离子液体[BMIm]NTf₂ 作为反应的溶剂.

1.2 温度对 Suzuki 反应的影响

以 4-溴硝基苯和苯硼酸为模板, 10% Pd/C (2 mol%) 为催化剂, 碳酸钾为碱, PEG400/H₂O (1 : 4) 为溶剂, 加入离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐, 考察了温度对该反应的影响, 实验结果见表 2.

表 2 温度对 4-溴硝基苯与苯硼酸 Suzuki 反应的影响^a

Table 2 Effect of temperature on the Suzuki reaction

Entry	Temperature/°C	Time/h	Yield ^b /%
1	25	1.5	23.6
2	35	1.5	60.9
3	45	1.5	96.2
4	55	1.5	90.2
5	65	1	85.4
6	75	1	78.0

^a 反应条件: 4-溴硝基苯(1 equiv., 0.5 mmol), 苯硼酸(1.2 equiv., 0.6 mmol), K₂CO₃ (2.5 equiv., 1.25 mmol), 10% Pd/C (2 mol%, 24 mg), 20% PEG/H₂O 4 mL, 离子液体[BMIm]NTf₂ 0.5 mL; ^b TLC 检测反应结束后的分离收率.

由表 2 可以得出, 25 °C 反应只得到 23.6% 收率, 随着温度升高, 反应收率逐渐增加, 45 °C 时可达到 96.2% 的收率. 继续升高温度, 反应时间稍微缩短, 收率反而下降. 经分析发现收率下降原因是反应温度过高, 加速苯硼酸自身偶联及苯硼酸脱硼反应, 降低了产品的收率, 所以反应温度在 45 °C 最合适.

1.3 碱对 Suzuki 反应的影响

以 4-溴硝基苯和苯硼酸为模板, 10% Pd/C (2 mol%) 为催化剂, PEG400/H₂O (V : V=1 : 4) 为溶剂, 加入离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐, 45 °C 下考察了碱对该反应的影响, 实验结果见表 3.

碱有利于 Suzuki 偶联中金属转移化步骤的进行, 使用 K₂CO₃ 时可达较高收率, Na₂CO₃, Cs₂CO₃ 等作为碱得到中等收率的产品, 碱性较强的 NaOH, C₂H₅ONa 反应效果比较差, 有机碱 Et₃N 的反应效果并不理想.

1.4 Pd/C 催化体系的底物普适性

根据以上反应条件的筛选确定了卤代芳烃(1 equiv.), 芳基硼酸(1.2 equiv.), 10% Pd/C 为催化剂, 碳酸钾为碱, PEG400/H₂O (V : V=1 : 4) 为溶剂, 加入离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐, 45 °C 下

表3 碱对4-溴硝基苯与苯硼酸 Suzuki 反应的影响^a

Table 3 Effect of base on the Suzuki reaction

Entry	Base	Time/h	Yield ^b /%
1	NaOH	1.5	52.8
2	CS ₂ CO ₃	1.5	82.0
3	K ₂ CO ₃	1.5	96.2
4	NaHCO ₃	1.5	39.9
5	Na ₂ CO ₃	1.5	80.2
6	KF	1.5	36.0
7	Et ₃ N	3.0	15.7
8	C ₂ H ₅ ONa	3.0	40.8

^a 反应条件: 4-溴硝基苯(1 equiv., 0.5 mmol), 苯硼酸(1.2 equiv., 0.6 mmol), 10% Pd/C (2 mol%, 24 mg), 20% PEG/H₂O 4 mL, 离子液体[BMIIm]NTf₂ 0.5 mL; ^b TLC 检测反应结束后的分离收率。

使用不同的芳基硼酸和溴代芳烃进行反应, 实验结果如表4所示。

由表4实验结果可以看出, 从电子效应方面考虑, 对于溴代芳烃结构中含有吸电子官能团有利于 Suzuki 偶联反应(表4, Entries 1~6), 吸电子能力越强越有利于反应, 尤其是在溴的对位; 当结构中含有给电子基团不利于偶联反应(表4, Entries 7~12, 1~20), 但影响不是很大; 对于芳基硼酸结构中带有给电子官能团有利于偶联反应(表4, Entries 4, 9, 11, 14, 15 和 17), 尤其是在对位, 当对位带有吸电子基团时对反应不利(表4, Entries 6, 8, 12, 16, 18 和 20); 从空间位阻的影响考虑, 不管是芳基硼酸还是溴代芳烃当邻位具有取代基时对反应是不利的, 使得收率下降反应时间延长(表4, Entries 2, 10, 19 和 20); 对于不同的卤代苯(表4, Entry 13)来说, 氯苯基本不发生反应, 碘苯反应速度很快收率也高, 但碘代

表4 溴代芳烃与芳基硼酸的 Suzuki 反应^a

Table 4 Suzuki reaction of aryl bromides with arylboronic acids

Entry	Aryl bromide	Arylboronic acid	Product	Time/h	Yield ^b /%
1			 1	1.5	96.2
2			 2	3.0	78.5
3			 3	1.5	90.1
4			 4	1.5	92.8
5			 5	1.5	89.4
6			 6	2.5	85.4
7			 7	2.0	83.0
8			 8	4.0	78.0

续表

Entry	Aryl bromide	Arylboronic acid	Product	Time/h	Yield ^b /%
9				2.5	92.4
10				3.5	77.0
11				4.0	87.5
12				5.0	60.2
13				1.5	95.1
				3.0	85.1
				24	Trace
14				4.0	88.9
15				4.0	80.3
16				6.0	60.1
17				7.0	78.5
18				7.0	54.7
19				3.0	78.5
20				5.0	54.2

^a 反应条件: 对卤代芳烃(1 equiv., 0.5 mmol), 芳基硼酸(1.2 equiv., 0.6 mmol), 10% Pd/C (2 mol%, 24 mg), K₂CO₃ (2.5 equiv., 1.25 mmol), 20% PEG/H₂O 4 mL, 离子液体[BMI][NTf₂] 0.5 mL, 45 °C; ^b TLC 检测反应结束后的分离收率。

芳烃价格较贵,不易得,溴代芳烃是比较适合应用于该反应体系. 所得产物中,化合物 **12**, **15** 和 **20** 这 3 个化合物是未见报道新化合物.

1.5 催化剂的回收利用

以 4-溴硝基苯和苯硼酸为模板, 10% Pd/C (2 mol%) 为催化剂, 碳酸钾为碱, PEG400/H₂O (*V*:*V*=1:4) 为溶剂, 加入离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐, 45 °C 下考察催化剂回收利用, 实验结果见表 5.

表 5 催化剂的重复使用性能^a
Table 5 Reusability of the catalyst

Entries	Run	Time/h	Yield ^b /%
1	1	1.5	93.2
2	2	1.5	92.6
3	3	1.5	92.0
4	4	1.5	91.2
5	5	1.5	89.0
6	6	2.0	88.7

^a 反应条件: 4-溴硝基苯(1 equiv., 0.5 mmol), 苯硼酸(1.2 equiv., 0.6 mmol), 10% Pd/C (2 mol%, 24 mg), K₂CO₃ (2.5 equiv., 1.25 mmol), 20% PEG/H₂O 4 mL, 离子液体[BMI][NTf₂] 0.5 mL; ^b TLC 检测反应结束后的分离收率.

实验结果表明, 钯催化剂可以循环利用 4 次而催化效率没有明显降低, 当第 5 次时, 活性略有降低, 第 6 次时, 收率下降的同时反应时间也有所延长, 原因可能是因为多次催化剂回收过程中有损失, 导致催化剂量减少, 同时在反应过程中会有少量钯黑的析出, 造成了钯粒子流失而致使催化效率降低.

2 结论

开发了以体积分数为 20% PEG400/水为溶剂, 离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐为添加剂, K₂CO₃ 为碱, 45 °C 下 Pd/C 催化溴代芳烃与芳基硼酸的交叉偶联反应, 并获得了较高的收率, 实现了催化剂可以多次循环使用, 溶剂绿色环保, 实验条件温和, 官能团容忍性好.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 在 Bruker Avance 300 (400 MHz) 上测定, ¹³C NMR 在 Bruker Avance (100 MHz) 上测定, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂. 所有试剂均为市售分析纯或化学纯, 未经进一步处理; 柱层析采用 300~400 目的柱层析硅胶.

3.2 实验方法

在装有冷凝管的 10 mL 单口圆底烧瓶中依次加入卤代芳烃 (0.5 mmol), 芳基硼酸 (0.6 mmol), 碱 (1.25 mmol), 20% PEG/H₂O (4 mL), 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟

甲基磺酰亚胺 (0.5 mL), 钯/碳 (2 mol%), 在 45 °C 条件下搅拌反应. TLC 跟踪反应进程, 反应结束后, 反应液冷却至室温过滤, 用乙醚洗 3 次, 过滤得到的钯/碳继续回收利用; 滤液经乙醚萃取后, 脱溶剂后, 用石油醚/乙酸乙酯洗脱柱层析分离产物, 母液 (含少量乙醚需要蒸出) 经处理后, 加入回收催化剂, 再加入反应底物进行循环实验.

4-硝基联苯(**1**)^[25]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.28 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.73 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.66~7.57 (m, 2H), 7.55~7.43 (m, 3H).

4-硝基-2',5'-二甲基联苯(**2**)^[26]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.27 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.49 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.20 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.14 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.04 (s, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.23 (s, 3H).

4-氰基联苯(**3**)^[27]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.71 (td, *J*=8.5, 6.5 Hz, 4H), 7.59 (dd, *J*=5.3, 3.4 Hz, 2H), 7.52~7.45 (m, 2H), 7.45~7.39 (m, 1H).

4-氰基-3',4'-二甲氧基联苯(**4**)^[28]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.75~7.67 (m, 1H), 7.67~7.61 (m, 2H), 7.17 (dd, *J*=8.3, 2.1 Hz, 1H), 7.09 (d, *J*=2.1 Hz, 1H), 6.97 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.94 (s, 3H).

4-甲酰基联苯(**5**)^[29]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.06 (s, 1H), 7.95 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.75 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.66~7.61 (m, 2H), 7.48 (t, *J*=7.3 Hz, 2H), 7.45~7.39 (m, 1H).

4-甲酰基-4'-三氟甲基联苯(**6**)^[30]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.09 (s, 1H), 8.00 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.80~7.72 (m, 6H).

4-甲基联苯(**7**)^[31]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.57 (d, *J*=7.3 Hz, 1H), 7.49 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.43 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.41 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.32 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.25 (d, *J*=4.0 Hz, 1H), 7.24 (d, *J*=3.9 Hz, 1H), 2.39 (s, 1H).

4-甲基-4'-三氟甲基联苯(**8**)^[32]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.70~7.60 (m, 4H), 7.58~7.50 (m, 2H), 7.04~6.96 (m, 2H), 3.86 (s, 3H).

4-甲氧基-3',4'-二甲氧基联苯(**9**)^[33]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.53~7.43 (m, 2H), 7.09 (dd, *J*=8.2, 2.1 Hz, 1H), 7.06 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 6.99~6.94 (m, 2H), 6.93 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.85 (s, 3H).

4-甲氧基-2',5'-二甲基联苯(**10**)^[34]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.22 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.12 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.02 (d, *J*=6.5 Hz, 2H), 6.91 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

3,3',4,4'-四甲氧基联苯(**11**)^[35]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.10 (dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 3.94 (d, $J=12.2$ Hz, 12H).

3,4-二甲氧基-4'-三氟甲基联苯(**12**): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.72~7.61 (m, 4H), 7.17 (dd, $J=8.3, 2.1$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.94 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 149.49, 149.39, 144.55, 132.68, 127.06, 125.71, 125.67, 121.44, 119.77, 111.61, 110.48, 56.04. HRMS (EI) calcd for C₁₅H₁₃F₃O₂ (M⁺): 282.0957, found 282.0938. Anal. calcd for C₁₅H₁₃F₃O₂ C 63.83, H 4.64, F 20.19; found C 63.90, H 4.72, F 20.16.

联苯(**13**)^[31]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.62~7.54 (m, 4H), 7.43 (dd, $J=10.3, 4.8$ Hz, 4H), 7.33 (ddd, $J=7.3, 3.9, 1.1$ Hz, 2H).

3,4-二甲氧基联苯(**14**)^[36]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.56 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.31 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.93 (s, 3H).

3,4-亚甲二氧基-3',4'-二甲氧基联苯(**15**): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.08~6.99 (m, 4H), 6.92 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 5.99 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.91 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 149.13, 148.40, 148.07, 146.73, 135.54, 134.08, 120.23, 119.11, 111.52, 110.37, 108.52, 107.50, 101.11, 56.01, 55.95. HRMS (EI) calcd for C₁₅H₁₄O₄ (M⁺): 258.0943, found 258.0923. Anal. calcd for C₁₅H₁₄O₄ C 69.76, H 5.46; found C 69.68, H 5.34.

3,4-亚甲二氧基-4'-三氟甲基联苯(**16**)^[37]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.63 (dd, $J=20.0, 8.4$ Hz, 4H), 7.07 (dt, $J=4.4, 2.2$ Hz, 2H), 6.94~6.86 (m, 1H), 6.02 (s, 2H).

3,4-二甲氧基-3',4'-二甲氧基联苯(**17**)^[38]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.52~7.42 (m, 4H), 7.41~7.27 (m, 6H), 7.12 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 7.08~6.86 (m, 5H), 5.21 (d, $J=11.1$ Hz, 4H), 3.90 (s, 6H).

3,4-二甲氧基-4'-三氟甲基联苯(**18**)^[33]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.64 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.45 (dd, $J=15.8, 6.6$ Hz, 4H), 7.35 (dt, $J=23.5, 7.5$ Hz, 7H), 7.19~6.76 (m, 4H), 5.22 (d, $J=4.4$ Hz, 2H), 5.14 (d, $J=16.1$ Hz, 2H).

2-硝基-4-甲氧基联苯(**19**)^[39]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.46~7.34 (m, 5H), 7.31 (dd, $J=7.7, 1.6$ Hz,

2H), 7.18 (dd, $J=8.6, 2.6$ Hz, 1H), 3.93 (s, 3H).

2-硝基-4-甲氧基-4'-三氟甲基联苯(**20**): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.66 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=2.6$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J=8.6, 2.6$ Hz, 1H), 3.92 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 159.76, 149.43, 141.28, 132.71, 130.15, 129.82, 128.55, 127.36, 125.69, 125.49, 122.77, 118.96, 109.49, 56.02. HRMS (EI) calcd for C₁₄H₁₀F₃NO₃ (M⁺): 297.0645, found 297.0632. Anal. calcd for C₁₄H₁₀F₃NO₃ C 56.57, H 3.39, F 19.18, N 4.71; found C 56.68, H 3.48, F 19.10, N 4.68.

References

- [1] Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [2] Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83.
- [3] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [4] Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [5] Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.
- [6] Sawai, K.; Tatumi, R.; Nakahodo, T.; Fujihara, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6917.
- [7] Molander, G. A.; Canturk, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9240.
- [8] Roy, S.; Plenio, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1014.
- [9] Billingsley, K.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3358.
- [10] Navarro, O.; Marion, N.; Mei, J. G.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5142.
- [11] Sakurai, H.; Tsukuda, T.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2721.
- [12] Felpin, F. X.; Ayad, T.; Mitra, X. *J. Org. Chem.* **2006**, *2679*.
- [13] Lu, G.; Franzén, R.; Zhang, Q.; Xu, Y. *J. Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4255.
- [14] Chen, W.; Li, R.; Wu, H.; Ding, L. S.; Chen, Y. C. *Synthesis* **2006**, 3058.
- [15] Simeone, J. P.; Jr. Sowa, J. R. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12646.
- [16] Kitamura, Y.; Sako, S.; Tsutsui, A.; Monguchi, Y.; Maegawa, T.; Kitade, Y.; Sajiki, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 718.
- [17] Chen, J. S.; Vasiliev, A. N.; Panarello, A. P.; Khinast, J. G. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *325*, 76.
- [18] Soomro, S. S.; Rehlich, C.; Kchlerb, K. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 767.
- [19] Sawama, Y.; Takubo, M.; Mori, S.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3361.
- [20] Marck, G.; Villiger, A.; Buchecker, R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3277.
- [21] LeBlond, C. R.; Andrews, A. T.; Sun, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1555.
- [22] Heidenreich, R. G.; Köhler, K.; Krauter, J. G. E.; Pietsch, J. *Synlett* **2002**, 1118.
- [23] Maegawa, T.; Kitamura, Y.; Sako, S.; Udzu, T.; Sakurai, A.; Tanaka, A.; Kobayashi, Y.; Endo, K.; Bora, U.; Kurita, T.; Kozaki, A.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5937.
- [24] Hang, Z. B.; Yan, X. H.; Jiang, L. C.; Jiang, H. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 90 (in Chinese).
(黄钟斌, 严新焕, 江玲超, 蒋虹, 催化学报, **2010**, *31*, 90.)
- [25] Deng, C. L.; Guo, S. M.; Xie, Y. X.; Li, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1457.
- [26] Qin, C. X.; Lu, W. J. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7424.

- [27] Manas, K. B.; Swapan, K. D.; Pradip, P.; Rahul, B. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1304.
- [28] Keller, L.; Sanchez, M. V.; Prim, D.; Couty F.; Evano, G. *J. Org. Chem.* **2005**, *690*, 2306.
- [29] Simeone, J. P.; Sowa, J. R. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12646.
- [30] Adak, A.; Yoshikai, N. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7563.
- [31] Wan, L.; Cai, C. *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 105.
- [32] Chen, C.; Qiu, H. Y.; Chen, W. Z. *J. Org. Chem.* **2012**, *696*, 4166.
- [33] Taylor, R. H.; Felpin, F. X. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2911.
- [34] Liu, N.; Wan, Z. X. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10031.
- [35] Qi, Q. Q.; Shen, Q. L.; Lu, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *13*, 2519.
- [36] Percec, V.; Golding, G. M.; Smidrkal, J.; Weichold, O. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3447.
- [37] So, C. M.; Lee, H. W.; Lau, C. P.; Kwong, F. Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 317.
- [38] Hans, M.; Hartmut, P. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2854.
- [39] Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014.

(Li, L.; Fan, Y.)