

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580009713.3

[51] Int. Cl.

C07D 233/16 (2006.01)

C07D 235/02 (2006.01)

C07D 239/18 (2006.01)

C07D 239/70 (2006.01)

C07D 243/04 (2006.01)

C07D 245/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1938280A

[51] Int. Cl. (续)

C07D 403/10 (2006.01)

C07D 233/14 (2006.01)

[22] 申请日 2005.3.28

[21] 申请号 200580009713.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.26 [33] US [31] 60/556,570

[86] 国际申请 PCT/CN2005/000391 2005.3.28

[87] 国际公布 WO2005/091697 英 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.26

[71] 申请人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

[72] 发明人 杨丹 陈应春

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹锋 赵苏林

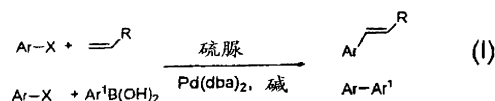
权利要求书 21 页 说明书 23 页 附图 2 页

[54] 发明名称

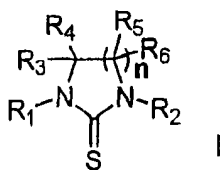
硫脲组合物及其应用

[57] 摘要

本发明提供 N, N' - 二取代的单硫脲或双硫脲 - Pd(0) 络合物, 其可用作芳基碘和芳基溴与烯烃的钯催化 Heck 反应的催化剂, 和用作有机硼化合物和芳基卤的钯催化 Suzuki 反应的催化剂(式 A)。



1. 由结构 I 表示的 N,N'-二取代的硫脲配体:



其中:

其中 n 为 1 到 8 的整数, 包括端值;

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>;

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 在每种情况中独立地为 H、烷基、卤代烷基、环烷基、芳基、芳烷基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>、COOR<sub>v</sub> (其中 R<sub>v</sub>=烷基、环烷基、芳基、芳烷基和-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>) 和 CONR<sub>u</sub>R<sub>v</sub> (其中 R<sub>u</sub> 或 R<sub>v</sub>=H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基和-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>);

R<sub>80</sub> 表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

m 在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当 N,N'-二取代的硫脲配体为手性的, N,N'-二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

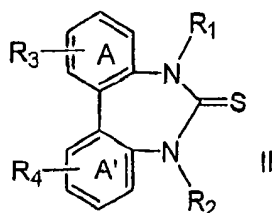
2. 权利要求 1 的 N,N'-二取代的硫脲配体, 其中:

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 在每种情况中独立地为 2,4,6-~~苯基~~、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基或叔丁基;

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 为不存在; 和

n=1 和 2。

3. 由结构 II 表示的 N,N'-二取代的硫脲配体:



其中:

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ;

联苯核的 A 和 A' 环独立地为未取代的或分别被  $R_3$  和  $R_4$  取代一次、两次、三次或四次;

$R_3$  和  $R_4$  在每种情况中独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、卤素、烷氧基、 $-SiR_3$  或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ;

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

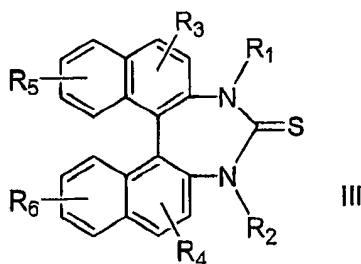
4. 权利要求 3 的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体, 其中:

$R_3$  和  $R_4$  为不存在,  $R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为苄基、2,4,6-三甲基苄基、环己基或异丙基。

5. 权利要求 3 的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体, 其中:

$R_3$  和  $R_4$  为甲基或甲氧基,  $R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为苄基、2,4,6-三甲基苄基、环己基或异丙基。

6. 由结构 III 表示的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体:



其中:

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ;

联苯核的四个芳基环独立地为未取代的或分别被  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  在每种情况中独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、卤素、烷氧基、 $-SiR_3$  或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ;

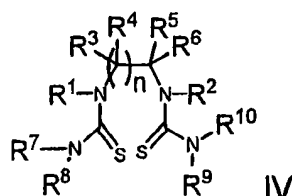
$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基；  
 $m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；和  
 当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的， $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

7. 权利要求 6 的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体，其中：

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  为不存在；

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中优选选自苄基、2,4,6-三甲基苄基、环己基和异丙基。

8. 由结构 IV 表示的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体：



其中：

其中  $n$  为 1 到 8 的整数，包括端值；

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ；

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  在每种情况中独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、卤素、烷氧基、 $-SiR_3$  或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ；

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基；

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的， $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

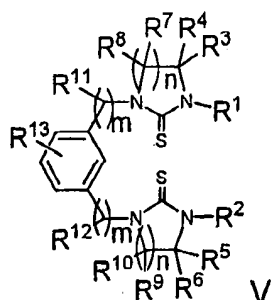
9. 权利要求 8 的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体，其中：

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中优选选自 2,4,6-~~苄基~~、2,5-二叔丁基苄基、2,6-二乙基苄基或叔丁基；

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  为不存在；

$R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =乙基、甲基、苄基、 $C_4H_8$ 、 $C_5H_{10}$  或  $C_6H_{12}$ ；和  
 $n=1$  和 2。

10. 由结构 V 表示的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体：



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

芳基环独立地为未取代的或被  $R_{13}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{13}$  在每种情况中独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、卤素、烷氧基、 $-SiR_3$  或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当 N,N'-二取代的硫脲配体为手性的, N,N'-二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

11. 权利要求 10 的 N,N'-二取代的硫脲配体, 其中:

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为 2,4,6-~~苯基~~、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基或叔丁基;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  为不存在;

$R_{13}$  为 2,4,6-三甲基或 2,4-二甲基; 和

$n=1$  和 2、 $m=1$ 。

12. 权利要求 10 的 N,N'-二取代的硫脲配体, 其中:

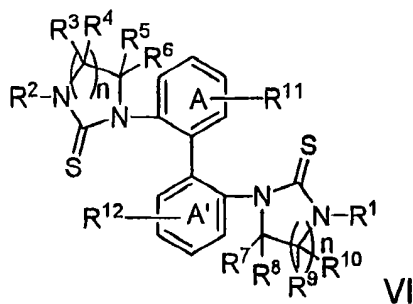
$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为 2,4,6-~~苯基~~、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基或叔丁基;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  为不存在;

$R_{13}$  为不存在;

和  $n=1$  和 2、 $m=0$ 。

13. 由结构 VI 表示的 N,N'-二取代的硫脲配体:



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

芳基环独立地为未取代的或被  $R_{11}$  和  $R_{12}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{11}$  和  $R_{12}$  在每种情况中独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、卤素、烷氧基、 $-SiR_3$  或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

14. 权利要求 13 的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体, 其中:

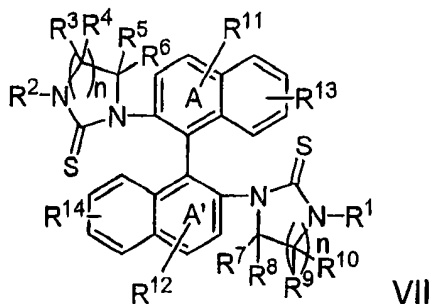
$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为 2,4,6-~~苯基~~、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基或叔丁基;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  为不存在;

$R_{11}$  和  $R_{12}$  为不存在; 和

$n=1$  和 2。

15. 由结构 VII 表示的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体:



其中：

$n$  为 1 到 8 的整数，包括端值；

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ；

联萘核的四个芳基环独立地为未取代的或分别被  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数；

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  在每种情况中独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、卤素、烷氧基、 $-SiR_3$  或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ；

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基；

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；

和当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的， $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

16. 权利要求 15 的  $N,N'$ -二取代的硫脲配体，其中：

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为 2,4,6-萘基、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基或叔丁基；

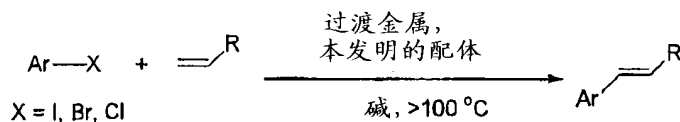
$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  为不存在；

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  为不存在；和

$n=1$  和 2。

17. 在有效产生芳基烯烃的条件下通过使用钯催化剂和  $N,N'$ -二取代的硫脲配体的 Heck 反应从芳基卤和烯烃生产芳基取代的烯烃的方法（图解 1）：

图解 1



其中:

Ar 为未取代的和取代的单环芳香结构部分或者多环芳香或杂芳香结构部分。

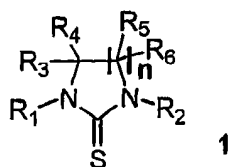
X 为 Cl、Br、I、-OS(O)<sub>2</sub>烷基、-OS(O)<sub>2</sub>芳基或-SO<sub>2</sub>Cl;

R 为 H、烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷氧基、氨基或三烷基甲硅烷基;

过渡金属为 VIII A 族金属 ( Pd(dba)<sub>2</sub>、Pd(OAc)<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> 或 NiCl<sub>2</sub>、Ni(COD)<sub>2</sub> ) ;

碱为碳酸盐、乙酸盐、氟化物、三烷基胺、磷酸盐、醇盐或酰胺;

N,N'-二取代的硫脲配体为以下结构 1-8 之一:



其中:

n 为 1 到 8 的整数, 包括端值;

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>;

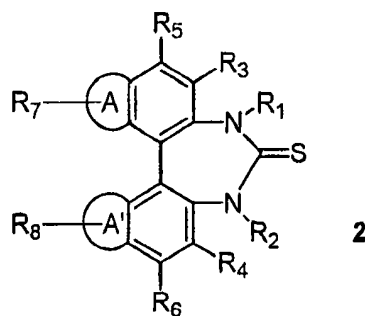
R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 在每种情况中独立地为 H、烷基、卤代烷基、环烷基、芳基、芳烷基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>、COOR<sub>v</sub> (其中 R<sub>v</sub>=烷基、环烷基、芳基、芳烷基和-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>) 或 CONR<sub>u</sub>R<sub>v</sub> (其中 R<sub>u</sub> 或 R<sub>v</sub>=H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>) ;

R<sub>80</sub> 表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

m 在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当 N,N'-二取代的硫脲配体为手性的, N,N'-二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;





其中：

A 和 A' 独立地表示单环或多环的环烷基、环烯基、芳基或杂环稠合环，该环具有 4 到 8 个骨架原子；

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或 -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>80</sub>；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 对于每种情况独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、膦酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脒、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脘、磺酰胺、脲或 -(CH<sub>2</sub>)-R<sub>80</sub>；

R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 对于每种情况独立地表示卤素、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、膦酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脒、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脘、磺酰胺、脲或 -(CH<sub>2</sub>)-R<sub>80</sub>；

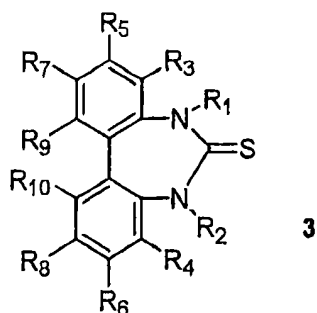
A 和 A' 独立地为未取代的或分别被 R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数；

R<sub>3</sub> 和 R<sub>5</sub>、或 R<sub>4</sub> 和 R<sub>6</sub>、或其两者任选结合在一起表示在环骨架中具有 5-7 个原子的环；环在其骨架中具有零、一或二个杂原子；并且是取代的或未取代的；

R<sub>80</sub> 在每种情况中独立地表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基；

m 在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；和

当 N,N'-二取代的硫脲配体为手性的，N,N'-二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体；



其中:

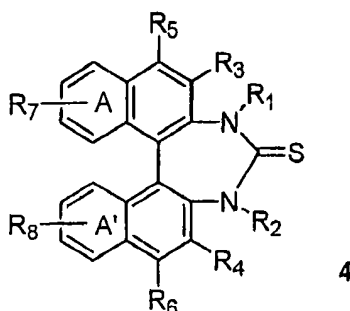
$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  对于每种情况独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脲、脘、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脘、磺酰胺、脲或  $(CH_2)-R_{80}$ ;

$R_{80}$  在每种情况中独立地表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;



其中:

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ;

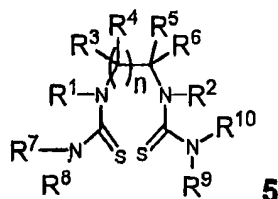
$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  对于每种情况独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羧基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脒、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脞、磺酰胺、脞或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

联萘核的 A 和 A' 环独立地为未取代的或分别被  $R_7$  和  $R_8$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{80}$  在每种情况中独立地表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

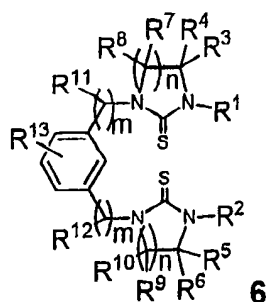
$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  在每种情况中独立地为 H、烷基、卤代烷基、环烷基、芳基、芳烷基、 $-(CH_2)_m-R_{80}$ 、 $COOR_y$  (其中  $R_y$ =烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ) 和  $CONR_uR_y$  (其中  $R_u$  或  $R_y$ =H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ );

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

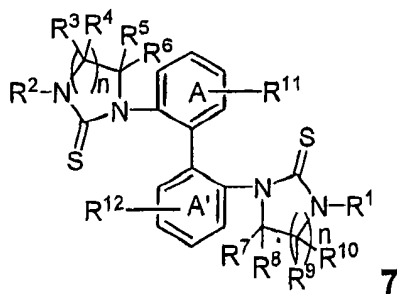
芳基环独立地为未取代的或被  $R_{13}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{13}$  对于每种情况独立地为氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脒、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脘、磺酰胺、脲或  $-(CH_2)-R_{80}$ ;

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

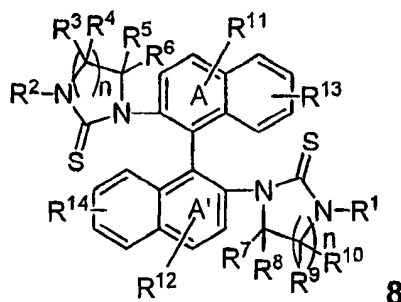
芳基环独立地为未取代的或被  $R_{11}$  和  $R_{12}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{11}$  和  $R_{12}$  在每种情况中独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脞、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脞、磺酰胺、脞或  $-(CH_2)-R_{80}$ ;

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

联萘核的四个芳基环独立地为未取代的或分别被  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、

脲、脘、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脘、磺酰胺、脲或 $-(CH_2)-R_{80}$ ;

$R_{80}$ 表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$ 在每种情况中独立地为0到8的整数,包括端值;和

当 $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的, $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

18. 权利要求17的方法,其中:

$N,N'$ -二取代的硫脲配体为结构1;

过渡金属为钇;和

碱为三烷基胺、乙酸盐、氟化物、碳酸盐、磷酸盐、氢氧化物和酰胺。

19. 权利要求18的方法,其中:

$R_1$ 和 $R_2$ 在每种情况中优选选自2,4,6-萘基、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基和叔丁基; $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ 和 $R_6$ 为不存在;以及 $X$ 表示I、Br或Cl; $R$ 表示烷基、芳基、杂芳基。

20. 权利要求17的方法,其中:

$N,N'$ -二取代的硫脲配体为结构5;

过渡金属为钇;和

碱为三烷基胺、乙酸盐、氟化物、碳酸盐、磷酸盐、氢氧化物和酰胺。

21. 权利要求20的方法,其中:

$R_1$ 和 $R_2$ 在每种情况中优选选自2,4,6-萘基、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基和叔丁基; $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ 和 $R_6$ 为不存在; $R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =乙基、甲基、苄基、 $C_4H_8$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_6H_{12}$ ;  $n=1$ ;  $X$ 表示I、Br或Cl; $R$ 表示烷基、芳基、杂芳基。

22. 权利要求17的方法,其中:

$N,N'$ -二取代的硫脲配体为结构6;

过渡金属为钇;和

碱为三烷基胺、乙酸盐、氟化物、碳酸盐、磷酸盐、氢氧化物和酰胺。

23. 权利要求22的方法,其中:

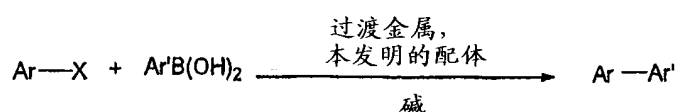
$R_1$ 和 $R_2$ 在每种情况中优选选自2,4,6-萘基、2,5-二叔丁基苯基、2,6-

二乙基苯基和叔丁基； $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  为不存在； $R_{13}$  为不存在； $n=1$ 、 $m=0$ ； $X$  表示 I、Br 或 Cl； $R$  表示烷基、芳基、杂芳基。

24. 权利要求 23 的方法，其中  $ArCH=CHR$  的收率为约 50% 到约 99%。

25. 图解 2 中描述的方法：

图解 2



其中：

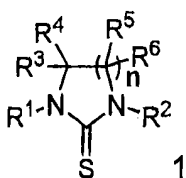
$Ar$  和  $Ar'$  独立地选自未取代的或取代的单环或多环的芳香或杂芳香结构部分；

$X$  为 Cl、Br、I、 $-OS(O)_2$  烷基、 $-OS(O)_2$  芳基或  $-SO_2Cl$ ；

过渡金属为 VIIIA 族金属 ( $Pd(dba)_2$ 、 $Pd(OAc)_2$ 、 $PdCl_2$  和  $NiCl_2$ 、 $Ni(COD)_2$ )；

碱为碳酸盐、乙酸盐、三烷基胺、磷酸盐或醇盐；

$N,N'$ -二取代的硫脲配体为结构 1-8 之一：



其中：

$n$  为 1 到 8 的整数，包括端值；

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ；

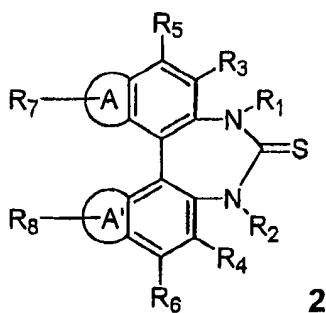
$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  在每种情况中独立地为 H、烷基、卤代烷基、环烷基、芳基、芳烷基、 $-(CH_2)_m-R_{80}$ 、 $COOR_y$  (其中  $R_y$ =烷基、环烷基、

芳基、芳烷基和 $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}_{80}$ ) 或  $\text{CONR}_u\text{R}_v$  (其中  $\text{R}_u$  或  $\text{R}_v=\text{H}$ 、烷基、环烷基、芳基、芳烷基和 $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}_{80}$ ) ;

$\text{R}_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $\text{N},\text{N}'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $\text{N},\text{N}'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;



其中:

$\text{A}$  和  $\text{A}'$  独立地表示选自单环或多环的环烷基、环烯基、芳基或杂环的稠合环, 该环具有 4 到 8 个骨架原子;

$\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}_{80}$ ;

$\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  对于每种情况独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脒、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脞、磺酰胺、脞或 $-(\text{CH}_2)-\text{R}_{80}$ ;

$\text{R}_7$  和  $\text{R}_8$  对于每种情况独立地表示卤素、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脒、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脞、磺酰胺、脞或 $-(\text{CH}_2)-\text{R}_{80}$ ;

$\text{A}$  和  $\text{A}'$  独立地为未取代的或分别被  $\text{R}_7$  和  $\text{R}_8$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

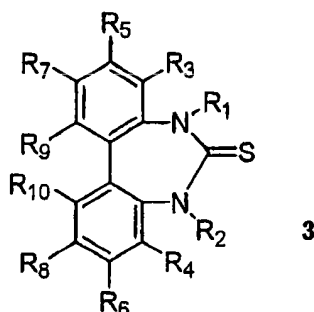


$R_3$  和  $R_5$ 、或  $R_4$  和  $R_6$ 、或其两者任选结合在一起表示在环骨架中具有 5-7 个原子的环；所述环在其骨架中具有零、一或二个杂原子；并且所述环是被取代的或未取代的；

$R_{80}$  在每种情况中独立地表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基；

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的， $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体；



3

其中：

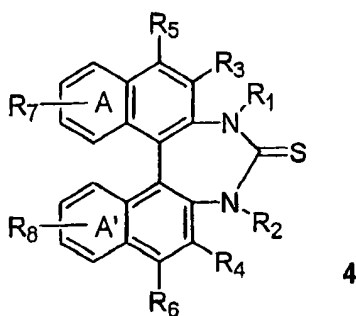
$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ；

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  对于每种情况独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脲、脘、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脞、磺酰胺、脲或  $(CH_2)-R_{80}$ ；

$R_{80}$  在每种情况中独立地表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基；

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的， $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体；



其中：

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $(CH_2)_m-R_{80}$ ；

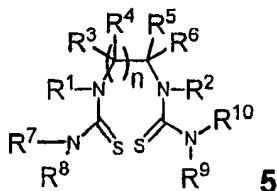
$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  对于每种情况独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脲、脘、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脞、磺酰胺、脲或  $(CH_2)-R_{80}$ ；

联苯核的 A 和 A' 环独立地为未取代的或分别被  $R_7$  和  $R_8$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数；

$R_{80}$  在每种情况中独立地表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或多环基；

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的， $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体；



其中：

$n$  为 1 到 8 的整数，包括端值；

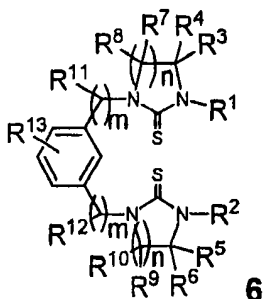
$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  在每种情况中独立地为 H、烷基、卤代烷基、环烷基、芳基、芳烷基、 $-(CH_2)_m-R_{80}$ 、 $COOR_y$  (其中  $R_y$ =烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ) 或  $CONR_uR_v$  (其中  $R_u$  或  $R_v$ =H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ );

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{12}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

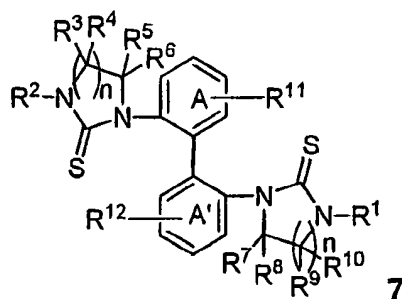
芳基环独立地为未取代的或被  $R_{13}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{13}$  对于每种情况进行独立地选择, 对于每种情况独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脲、脘、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脘、磺酰胺、脲或  $-(CH_2)-R_{80}$ ;

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体;



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

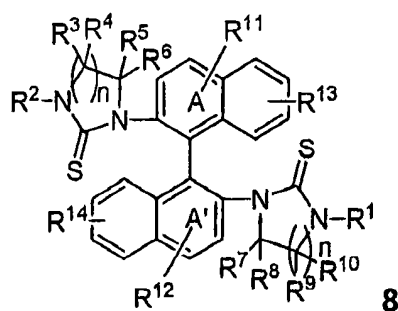
芳基环独立地为未取代的或被  $R_{11}$  和  $R_{12}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{11}$  和  $R_{12}$  对于每种情况独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脒、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脘、磺酰胺、脲或  $-(CH_2)-R_{80}$ ;

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体; 或



其中:

$n$  为 1 到 8 的整数, 包括端值;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  在每种情况中独立地为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ;

联萘核的四个芳基环独立地为未取代的或分别被  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  取代最高达到由稳定性和化合价规则所限制的任何次数;

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  和  $R_{14}$  独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、烷硫基、酰胺、磷酰基、磷酸酯、羰基、羧基、甲酰胺、甲硅烷基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、硒基烷基、酮、醛、脒、脞、缩醛、缩酮、胺氧化物、芳基、叠氮化物、氨基甲酸酯、酰亚胺、脞、磺酰胺、脞或  $-(CH_2)-R_{80}$ ;

$R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或其它多环基;

$m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数, 包括端值; 和

当  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为手性的,  $N,N'$ -二取代的硫脲配体为对映体的混合物或单一的对映体。

26. 权利要求 25 的方法, 其中:

$N,N'$ -二取代的硫脲配体为结构 1;

过渡金属为钯; 和

碱为三烷基胺、乙酸盐、碳酸盐或磷酸盐。

27. 权利要求 26 的方法, 其中:

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为 2,4,6-~~苯~~基、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基或叔丁基;  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  为不存在;  $X$  表示 I、Br 或  $SO_2Cl$ ; 以及 Ar 和 Ar' 表示芳基或杂芳基。

28. 权利要求 25 的方法, 其中:

N,N'-二取代的硫脲配体为结构 5;

过渡金属为钇; 和

碱为三烷基胺、乙酸盐、氟化物、碳酸盐、磷酸盐、氢氧化物或酰胺。

29. 权利要求 28 的方法, 其中:

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地为 2,4,6-甲基、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基或叔丁基;  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  为不存在;  $R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =乙基、甲基、苄基、 $C_4H_8$ 、 $C_5H_{10}$ 、 $C_6H_{12}$ ;  $n=1$ ; 以及 X 表示 I、Br 或  $SO_2Cl$ ; Ar 和 Ar' 表示芳基或杂芳基。

30. 权利要求 25 的方法, 其中:

N,N'-二取代的硫脲配体为结构 6;

过渡金属为钇; 和

碱为三烷基胺、乙酸盐、氟化物、碳酸盐、磷酸盐、氢氧化物或酰胺。

31. 权利要求 30 的方法, 其中:

$R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地优选选自 2,4,6-甲基、2,5-二叔丁基苯基、2,6-二乙基苯基和叔丁基;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  为不存在;

$R_{13}$  为不存在;  $n=1$ 、 $m=0$ ; X 表示 I、Br 或  $SO_2Cl$ ; 以及 Ar 和 Ar' 表示芳基或杂芳基。

32. 权利要求 31 的方法, 其中 Ar-Ar' 的收率为约 50% 到约 99%。

## 硫脲组合物及其应用

本申请要求 2004 年 3 月 26 日提交的美国临时申请 US 60/556,570 的优先权，其内容被并入本文作为参考。

技术领域

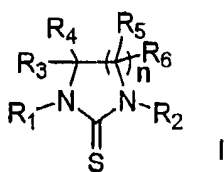
本发明涉及硫脲配体，更具体地涉及硫脲-钯络合物，其可在烯烃的钯催化芳基化中在称为 Heck 反应的化学反应中用作催化剂，和在有机硼化合物和芳基卤的钯催化 Suzuki 反应中用作催化剂。

背景技术

烯烃的钯催化芳基化 (Heck 反应) 在有机合成中是用于 C-C 键形成的最通用的手段。<sup>[1]</sup> 通常使用膦配体来稳定活性的钯中间体，并且已经报告了当将空间体积庞大的单膦、二膦、环金属化膦或亚磷酸酯用作配体时 Pd-催化的 Heck 反应的优异结果。<sup>[2-5]</sup> 然而，膦配体的空气敏感性显著限制了其合成应用。因此，开发无膦的钯催化剂是一个非常感兴趣的课题。<sup>[6-8]</sup> 硫脲是在空气和湿气下稳定的固体，并且最近已经在 Ru-、Rh-或 Pd-催化的反应中被用作配体。<sup>[9,10]</sup> 最近，Z. Yang<sup>[11]</sup> 及其同事报导了由手性硫脲-Pd 络合物催化的高活性芳烃重氮盐的 Heck 和 Suzuki 反应。

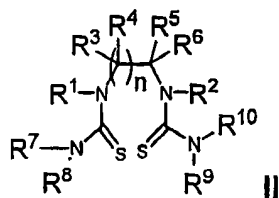
发明内容

本发明提供硫脲-Pd(0)络合物，其为用于芳基卤的 Heck 反应的在空气和湿气下稳定的高活性催化剂。更具体地，本发明提供由一般结构 I 表示的 N,N'-二取代的单硫脲配体：



其中  $n$  为 1 到 8 的整数，包括端值； $R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ； $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  在每种情况中独立地选自 H、烷基、卤代烷基、环烷基、芳基、芳烷基、 $-(CH_2)_m-R_{80}$ 、 $COOR_v$ （其中  $R_v$ =烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ）和  $CONR_uR_v$ （其中  $R_u$  或  $R_v$ =H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ）； $R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或多环基(polycycle)； $m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；并且，当配体为手性时，配体为对映体的混合物或单一的对映体。

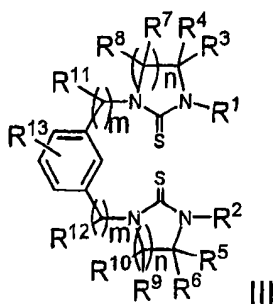
由一般结构 II 表示的双硫脲配体：



其中  $n$  为 1 到 8 的整数，包括端值； $R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ； $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  在每种情况中独立地选自 H、烷基、卤代烷基、环烷基、芳基、芳烷基、 $-(CH_2)_m-R_{80}$ 、 $COOR_v$ （其中  $R_v$ =烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ）和  $CONR_uR_v$ （其中  $R_u$  或  $R_v$ =H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ）； $R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或多环基； $m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；并且，当配体为手性时，配体为对映体的混合物或单一的对映体。

由一般结构 III 表示的双硫脲配体：





其中  $n$  为 1 到 8 的整数，包括端值； $R_1$  和  $R_2$  在每种情况中独立地选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ； $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  在每种情况中独立地选自 H、烷基、卤代烷基、环烷基、芳基、芳烷基、 $-(CH_2)_m-R_{80}$ 、 $COOR_v$ （其中  $R_v$ =烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ）和  $CONR_uR_v$ （其中  $R_u$  或  $R_v$ =H、烷基、环烷基、芳基、芳烷基和  $-(CH_2)_m-R_{80}$ ）； $R_{80}$  表示未取代的或取代的芳基、环烷基、环烯基或多环基； $m$  在每种情况中独立地为 0 到 8 的整数，包括端值；并且，当配体为手性时，配体为对映体的混合物或单一的对映体。

### 附图说明

图 1 表示硫脲配体 I 的一些代表性的结构。

图 2 表示硫脲配体 II 的一些代表性的结构。

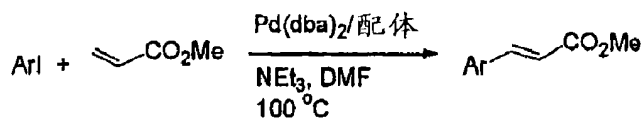
图 3 表示硫脲配体 III 的一些代表性的结构。

图 4 表示顺式-和反式- $PdCl_2 \cdot (lg)_2$  的结构。（为了清楚已经省略了氢原子。在 30% 概率下示出热椭圆体）。

### 优选实施方案的详细说明

本发明提供非环状和环状的硫脲 1a-q（图 1-3），和所述硫脲与 Pd(0) 或 Pd(II) 的络合物（图 4），其可用作在 100℃ 下碘代苯与丙烯酸甲酯之间的 Heck 反应的催化剂（表 1）。

表 1. 筛选用于碘代苯与丙烯酸甲酯的 Pd 催化 Heck 反应的硫脲配体<sup>a</sup>

表 1. 筛选用于碘代苯与丙烯酸甲酯的 Pd 催化 Heck 反应的硫脲配体<sup>a</sup>

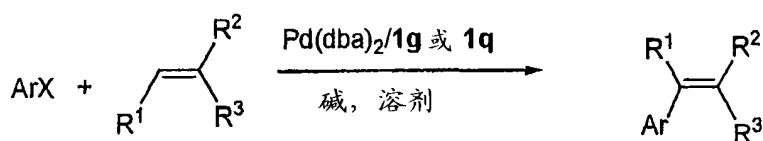
项目	配体	Pd (mol%)	时间 (h)	收率 <sup>b</sup>	TON
1	1e	0.1	1	>99	10 <sup>3</sup>
2	1g	0.01	2	>99	10 <sup>4</sup>
3	1h	0.01	2	>99	10 <sup>4</sup>
4	1i	0.01	1.5	>99	10 <sup>4</sup>
5	1l	0.01	6	86	8.6×10 <sup>3</sup>
6	1n	0.01	4	95	9.5×10 <sup>3</sup>
7	1o	0.01	4	45	4.5×10 <sup>3</sup>
8	1p	0.01	4	99	10 <sup>4</sup>
9	1q	0.01	2	99	10 <sup>4</sup>
10	1i	0.0001	48	50	5×10 <sup>5</sup>
11 <sup>c</sup>	1n	0.001	0.5	99	10 <sup>5</sup>
12 <sup>d</sup>	1q	0.0002	5	99	5×10 <sup>5</sup>
13 <sup>d</sup>	1n	0.0001	12	99	10 <sup>6</sup>















<sup>a</sup> 反应在有氧条件下进行。<sup>b</sup> 收率通过使用硝基苯作为内标的 <sup>1</sup>H 核磁共振谱学测定。<sup>c</sup> 在 150℃。

<sup>d</sup> 在无溶剂条件下在 180℃ 进行。

反应在空气中进行，并且使用的所有试剂都未经处理而直接使用。每种硫脲配体的结构对于其钯络合物的催化效力有重大影响。非环状硫脲 1a-c 几乎完全无活性，以 NH 部分为特征的环状硫脲 1d 的情况同样如此。然而，在使用环大小不同的 N,N'-二取代的大体积硫脲 1e-1q 作为配体（表 1 的项目 1-8）时观察到良好活性；催化剂载荷可降低到 0.0001 mol%。反应也可在无溶剂条件下在高温下进行，而不影响催化效力（项目 12 和 13）。

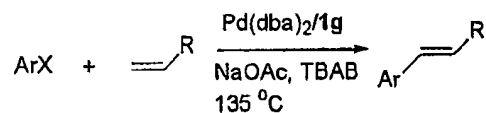
使用多种芳基卤和烯烃在 100-130℃ 下，进一步研究硫脲 1g-Pd(0) 和 1q-Pd(0) 络合物在 Heck 反应中的催化效力。表 2 显示使用 0.01 mol% Pd 催化剂对于烯烃如丙烯酸丁酯得到高收率（项目 1-2）， $\alpha$ -或 $\beta$ -取代的烯烃也是适合的底物并得到三取代的烯烃<sup>[12]</sup>，但是要求较高的催化剂载荷和反应温度（项目 3-4）。通常，芳基溴的情况比芳基碘的情况要求更高的催化剂载荷和温度以推动反应进行完全（项目 5-8）。在 0.1 mol% 的 Pd 的存在下 3-溴吡啶也以 90% 收率有效地与苯乙烯偶联（项目 9）。钝化的溴化物可以在较高温度下偶联（项目 10, 160℃）。

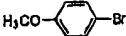
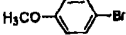

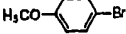
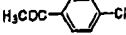
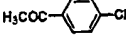

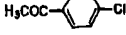
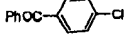


表 2. 芳基碘和芳基溴与烯烃的 Heck 反应<sup>a</sup>

项目	配体	Arl		Pd (mol%)	时间 (h)	收率 (%) <sup>b</sup>
1	<b>1g</b>	PhI		0.01	2	99
2	<b>1q</b>			0.01	3	99
3	<b>1g</b>	PhI		1	10	88
4	<b>1q</b>			0.5	5	68
5	<b>1g</b>		COOMe	0.1	15	92
6	<b>1g</b>		Ph	0.1	15	99
7	<b>1g</b>	PhBr	Ph	0.1	24	74
8	<b>1q</b>			0.1	10	99
9	<b>1g</b>		Ph	0.1	24	90
10	<b>1q</b>			0.5	24	76

Beller<sup>[13]</sup>报道说在使用  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  作为离子性液体溶剂时芳基氯的 Heck 反应可得到大大改善。<sup>[14]</sup> 实际上, 当将反应温度略微升高时, 该系统也适合于钝化的溴化物和活化的氯化物的由硫脲 **1g**-Pd(0)-催化的 Heck 反应。结果总结在表 3 中。钝化的溴化物在 0.5 mol% 的 Pd 的存在下反应 24 h 之后实现优异的收率(项目 1-3), 但是在使用 0.2 mol% Pd 催化剂时发生不完全转化(项目 4)。在相同的条件下, 当使用 1 mol% 的 Pd 催化剂时, 活化的芳基氯成功地在 24 h 内与苯乙烯偶联(项目 5-7)。丙烯酸正丁酯表现出比苯乙烯略低的反应性, 但是也得到了良好的收率(项目 8-10)。然而, 氯苯本身为完全惰性的, 即使当使用较高载荷的 Pd 催化剂(2 mol%)时(项目 11)。

表 3. 钝化的溴化物和活化的氯化物与烯烃的 Heck 反应



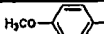
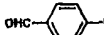
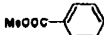

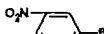
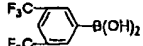

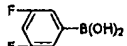
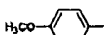
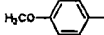
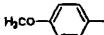
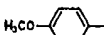
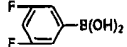
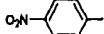
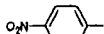

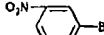
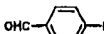

项目	ArX	R	Pd (mol%)	时间 (h)	收率 (%) <sup>b</sup>
1		Ph	0.5	24	99
2		COO <sup>n</sup> Bu	0.5	24	99
3		COO <sup>n</sup> Bu	0.5	24	97
4		Ph	0.2	30	80
5		Ph	1	24	96
6		Ph	0.5	30	67
7		Ph	1	24	99
8		COO <sup>n</sup> Bu	2	24	77
9		COO <sup>n</sup> Bu	1	24	80
10		COO <sup>n</sup> Bu	1	24	90
11		Ph	2	24	<5

芳基卤与芳基硼酸的由 Pd-催化的 Suzuki 交叉偶联反应提供得到联芳化合物的通用的和有效的合成路线，并且在有机合成的许多领域中有广泛应用。<sup>[15]</sup> 硫脲-Pd 催化剂的操作简单且空气稳定性催化系统鼓舞我们研究其在 Suzuki 反应中的应用。如使用 1q 作为配体的表 4 中所示，对于对碘代苯甲醚，在有氧条件下在 100℃ 下在加载 0.01 mol% Pd 的情况下在 3h 之后得到优异的分收率（表 3，项目 1）。

受到该结果的鼓励，我们开始评价芳基溴与芳基硼酸的偶联反应。对于活化的溴化物，在相同条件下在 0.1 mol% Pd 的存在下在 3h 内实现了几乎定量的收率（项目 2-6）。另一方面，钝化的对溴代苯甲醚在 0.5 mol% Pd 的存在下在 120℃ 得到低的收率（项目 7），并且在使用大体积的单齿配体 1i 时得到类似的结果（项目 8）。然而，加入 20 mol% TBAB 可以增加收率（项目 9）。对于 3,5-二氟苯基硼酸，当在纯净的 TBAB 中进行反应时可以得到更好的结果（项目 10）。在 1 mol% Pd 下加入 20 mol% TBAB 时对硝基氯苯实现可接受的收率（项

目 11 对 12)。值得注意的是, 1-溴苯乙烯也在硫脲-Pd 系统中表现出对苯基硼酸的高的反应性(项目 13)。此外, 已经发现芳基三氟硼酸钾<sup>[16]</sup>比相应的有机硼酸更具反应性, 并且在只有 0.1 mol% Pd 时在 100 °C 下得到高的收率(项目 14 和 15)。还在进一步降低的催化剂载荷(0.01 mol%)下进行了 Suzuki 反应, 3-硝基溴苯在 120 °C 下在 3h 内得到定量的收率(项目 16)。

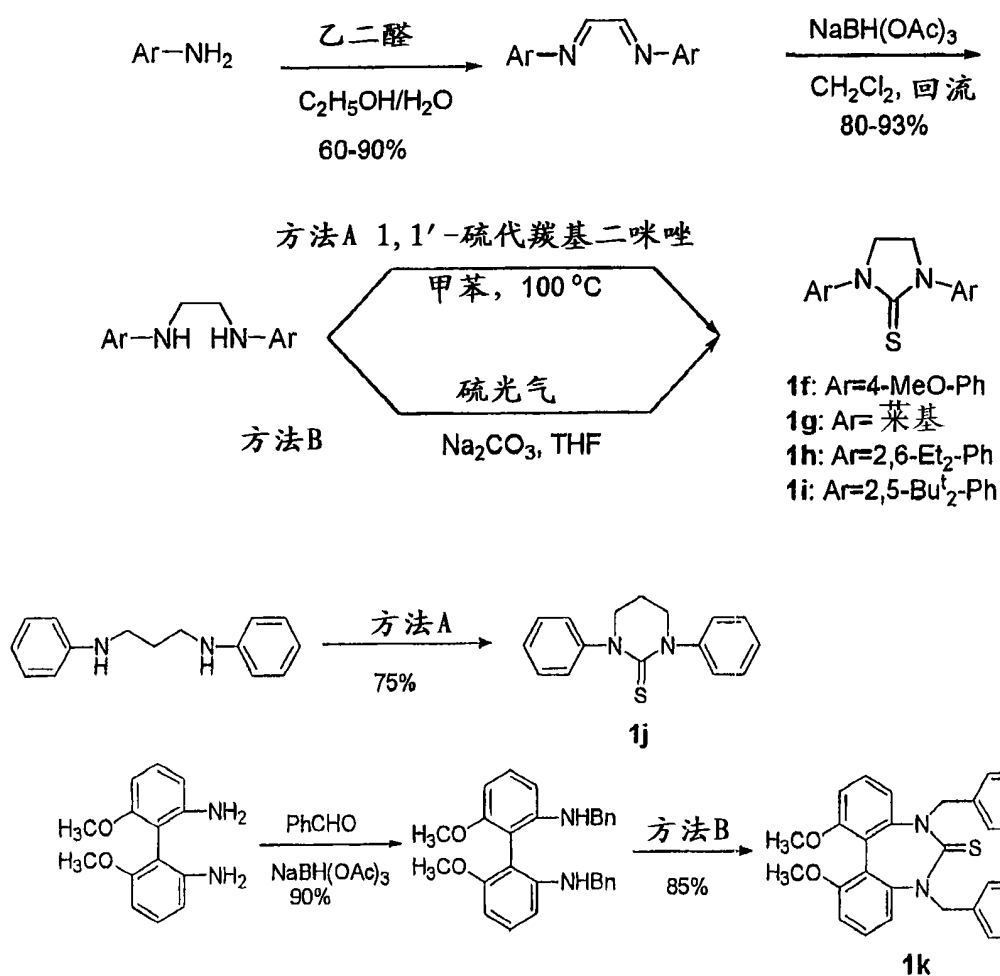
表 4. 由 1q-Pd(dba)<sub>2</sub> 催化的 Suzuki 偶联反应

ArX + Ar <sup>1</sup> B(OH) <sub>2</sub>		Pd(dba) <sub>2</sub> -1q		Ar-Ar <sup>1</sup>		
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NMP, H <sub>2</sub> O		T	t	收率
项目	Ar <sup>1</sup> X	Ar <sup>2</sup> B(OH) <sub>2</sub>	Pd (mol%)	(°C)	(h)	(%)
1		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.01	100	3	92
2		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.1	100	3	92 <sup>c</sup>
3		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.1	100	3	90
4		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.1	100	3	99
5			0.1	100	2	97
6			0.1	100	2	99
7		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.5	120	10	33
8 <sup>c</sup>		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.5	120	10	27
9 <sup>d</sup>		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.5	120	12	67
10 <sup>e</sup>			0.5	130	12	51
11 <sup>f</sup>		PhB(OH) <sub>2</sub>	1	130	40	10
12 <sup>d,f</sup>		PhB(OH) <sub>2</sub>	1	130	24	49
13		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.1	100	1	80
14		PhBF <sub>3</sub> K	0.1	100	1	99
15		PhBF <sub>3</sub> K	0.1	100	1.5	87
16		PhB(OH) <sub>2</sub>	0.01	120	3	99

总之，环状和非环状硫脲的钯络合物在有氧条件下在 Heck 和 Suzuki 偶联反应中都表现出高的热稳定性和优异的催化活性。在这些偶联反应中实现了显著的 TON 和 TOF(对于 PhI 和丙烯酸正丁酯的反应，TON 最大达 1,000,000，TOF 最大达 200,000)。

### 实施例 1.

#### 环状硫脲 1f-1k 的合成



图解 1

使用两种方法合成环状硫脲配体 (图解 1)。

#### 方法 A:

向 N,N'-二芳基二胺在无水甲苯中的溶液中加入 1,1'-硫代羰基二咪唑 (1.2 当量)。然后将溶液在 100 °C 下搅拌并通过 TLC 监控反应。

在完成之后，将溶液用乙酸乙酯稀释并用稀 HCl 和盐水洗涤。将有机层在真空下浓缩。通过急骤色谱法或从 95% 乙醇重结晶得到纯的硫脲。

#### 方法 B:

在室温下向搅拌的 N,N'-二芳基二胺和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.5 当量) 在无水 THF 中的混合物中滴加硫光气 (1.2 当量) 的 THF 溶液。在室温下搅拌过夜之后，加入水和乙酸乙酯。将有机层用稀 HCl 和盐水洗涤，干燥并浓缩。通过急骤色谱法或从 95% 乙醇重结晶得到纯的硫脲。

#### 1f 的制备:

使用方法 A; 75% 收率。M.p. 167-168 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.42 (d, J=9.0 Hz, 4H), 6.95 (d, J=9.0 Hz, 4H), 4.08 (s, 4H), 3.81 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 182.2, 158.1, 138.8, 127.5, 114.2, 55.4, 49.8; IR (cm<sup>-1</sup>): 1511, 1443, 1285; LRMS (EI): 314 (M<sup>+</sup>, 100); HRMS (EI): C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (M<sup>+</sup>) 计算值: 314.1089, 实测值: 314.1088。

#### 1g 的制备:

使用方法 B; 85% 收率。M.p. 218-218.5 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.91 (s, 4H), 3.94 (s, 4H), 2.26 (s, 6H), 2.24 (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 181.1, 138.2, 136.6, 134.5, 129.5, 47.6, 21.1, 17.8; IR (cm<sup>-1</sup>): 1488, 1331, 1271; LRMS (FAB): 339 (M<sup>+</sup>+1, 100); HRMS (FAB): C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S (M<sup>+</sup>+1) 计算值: 339.1894, 实测值: 339.1879。

#### 1h 的制备:

使用方法 B; 70% 收率。M.p. 152-153 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.32 (t, J=6.6 Hz, 2H), 7.20 (d, J=7.5 Hz, 4H), 4.02 (s, 4H), 2.80-2.70 (m, 4H), 2.69-2.60 (m, 4H), 1.33 (t, J=7.5 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 182.6, 142.5, 136.1, 128.8, 126.5, 49.1, 24.0, 14.4; IR (cm<sup>-1</sup>): 1484, 1285; LRMS (EI): 366 (M<sup>+</sup>, 39), 337 (100); HRMS (EI): C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S (M<sup>+</sup>) 计算值: 366.2130, 实测值: 366.2120。

**1i 的制备:**

二亚胺: 92%收率。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.27 (s, 2H), 7.35 (d, J=8.3 Hz, 2H), 7.25 (d, J=8.3 Hz, 2H), 6.86 (s, 2H), 1.43 (s, 18H), 1.34 (s, 18H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.6, 150.1, 150.0, 140.4, 126.0, 123.8, 116.0, 35.3, 34.4, 31.3, 30.5; IR (cm<sup>-1</sup>): 1609, 1492, 1265; LRMS (EI): 432 (M<sup>+</sup>, 100); HRMS (EI): C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>) 计算值: 432.3504, 实测值: 432.3504。

二胺: 90%收率。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.18 (d, J=6.1 Hz, 2H), 6.80 (s, 2H), 6.75 (d, J=6.1 Hz, 2H), 4.18 (br s, 2H, NH), 3.57 (s, 4H), 1.39 (s, 18H), 1.32 (s, 18H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149.9, 146.2, 131.2, 126.0, 114.6, 110.0, 45.0, 34.4, 33.8, 31.4, 30.2; IR (cm<sup>-1</sup>): 3688, 3601, 1561, 1265; LRMS (EI): 436 (M<sup>+</sup>, 20), 219 (100); HRMS (EI): C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>) 计算值: 436.3817, 实测值: 436.3817。

硫脲 1i 使用方法 B 制备。硫光气在稀 THF 中的溶液必须非常缓慢地滴加。在硅胶上的急骤色谱法之后分离出 1i, 为白色固体 (75%收率)。M.p. 212-214°C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.45 (d, J=8.5 Hz, 2H), 7.32 (d, J=8.5 Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 4.06-4.03 (m, 2H), 3.93-3.91 (m, 2H), 1.50 (s, 18H), 1.30 (s, 18H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 183.5, 150.4, 145.0, 140.8, 128.0, 127.8, 125.3, 53.4, 35.4, 34.3, 32.1, 31.3; IR (cm<sup>-1</sup>): 1418, 1275; LRMS (FAB): 479 (M<sup>+</sup> + H); FAB-HRMS: C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>S (M<sup>+</sup> + H) 计算值: 479.3460, 实测值: 479.3460。

**1j 的制备:**

使用方法 A, 75%收率。M.p. 173-174°C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.41-7.15 (m, 10H), 3.82-3.77 (m, 4H), 2.32-2.24 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 180.7, 147.4, 129.2, 127.4, 125.8, 51.4, 22.3; IR (cm<sup>-1</sup>): 1494, 1285; LRMS (EI): 268 (M<sup>+</sup>, 73); EI-HRMS: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S (M<sup>+</sup>) 计算值: 268.1034, 实测值: 268.1015。

**1k 的制备:**

在室温下向搅拌的外消旋 2,2'-二氨基-6,6'-二甲氧-联苯<sup>2</sup> (60mg,

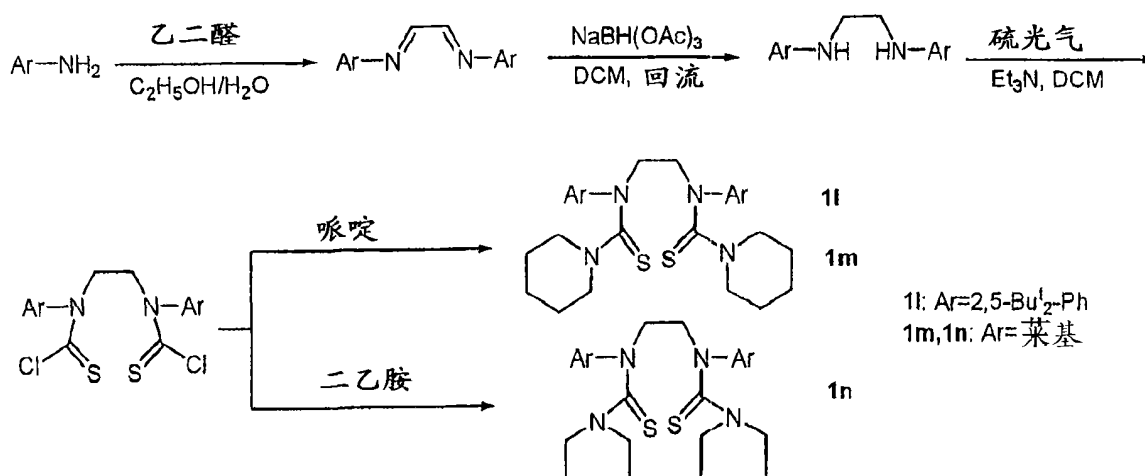


0.25 mmol) 和  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$  (212 mg, 1 mmol) 在二氯甲烷 (10 mL) 中的悬浮液中滴加苯甲醛 (0.06 ml, 0.58 mmol) 的二氯甲烷 (2 mL) 溶液。然后将混合物搅拌过夜。通过在硅胶上的急骤色谱法得到  $N,N'$ -二苄基二胺, 为白色固体 (94 mg, 90%)。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26-7.11 (m, 12H), 6.38 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 6.32 (d,  $J=7.7$  Hz, 2H), 4.32 (s, 4H), 4.17 (br s 2H), 3.70 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.1, 147.3, 139.9, 129.6, 128.4, 126.7, 126.6, 107.2, 104.2, 100.6, 55.7, 47.5; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3432, 3086, 3051, 2938, 1586, 496, 1472, 1422, 1282, 1131; LRMS(EI): 424 ( $\text{M}^+$ , 33), 333 (100); HRMS(EI):  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{M}^+$ ) 计算值: 424.2151, 实测值: 424.2138。

硫脲 1k 使用方法 B 制备, 85% 收率。M.p. 179-180 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27 (t,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.04-7.00 (m, 6H), 6.88 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 6.83-6.80 (m, 6H), 5.72 (d,  $J=15.3$  Hz, 2H), 4.81 (d,  $J=15.3$  Hz, 2H), 3.75 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.6, 157.2, 147.7, 137.1, 128.7, 127.9, 127.5, 126.7, 121.8, 113.9, 108.8, 56.8, 55.9; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3051, 1592, 1579, 1464, 1420, 1245, 1190; LRMS(EI): 466 ( $\text{M}^+$ , 100), 375 (86); HRMS(EI):  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{M}^+$ ) 计算值: 466.1715, 实测值: 466.1718。

## 实施例 2.

非环双硫脲配体的合成:



图解2

在0℃下将N,N'-二芳基二胺(1.0 mmol)和NEt<sub>3</sub>(3当量)的THF溶液滴加到搅拌的硫光气(3.0当量)的无水THF溶液中。在室温下搅拌过夜之后,将有机层用水洗涤,干燥并浓缩。

对于非环状双-硫脲的合成,将上述得到的二氯化物和过量的仲胺在密封的压力管中在100℃下加热24小时。然后将溶液用EtOAc稀释并用稀HCl和盐水洗涤。将有机层干燥并浓缩。急骤色谱法得到纯的双-硫脲,为白色固体。

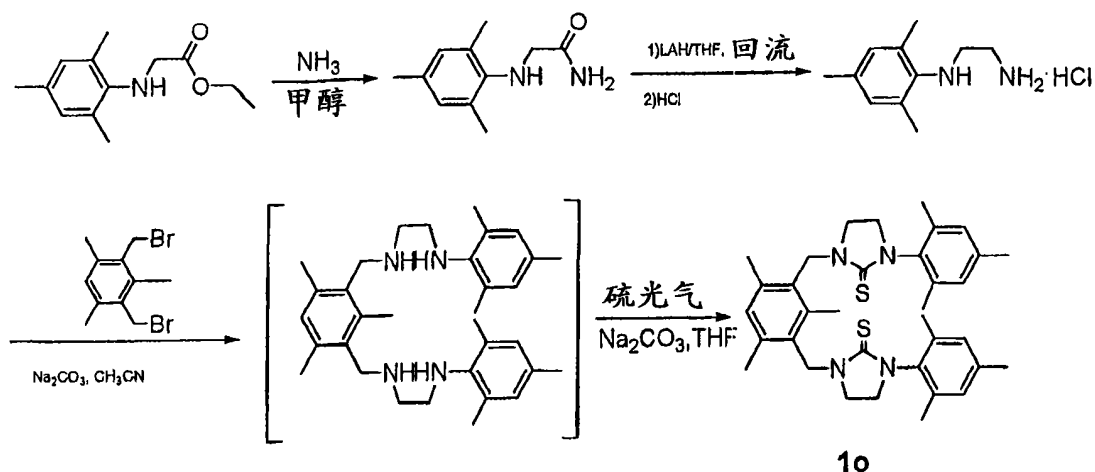
1l: 白色固体, 95 %收率; m.p 225-226 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.37-7.34 (m, 2H), 7.21-7.18 (m, 2H), 7.18-7.00 (m, 2H), 4.87-4.79 (m, 2H), 4.15-4.11 (m, 2H), 3.54-3.35 (m, 8H), 1.44-1.19 (m, 48H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 190.0, 149.1, 142.9, 141.3, 129.8, 127.4, 124.1, 54.0, 52.5, 35.6, 34.0, 32.0, 31.1, 25.2, 24.2; IR (cm<sup>-1</sup>): 2958, 2865, 1609, 1440, 1397, 1362, 1244, 1185, 1133, 1026; ESI LRMS: 690 (M, 2), 359 (100); EI HRMS: C<sub>42</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 计算值: 690.4729, 实测值: 690.4717。

1m: 白色固体, 两步收率40%; m.p 222-224 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.83 (s, 4H), 4.29 (s, 4H), 3.30-3.27 (m, 8H), 2.25 (s, 6H), 2.18 (s, 12H), 1.39-1.36 (m, 4H), 1.17-1.15 (m, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 188.3, 141.3, 136.1, 134.3, 130.0, 51.9, 50.9, 25.2, 24.2, 20.7, 19.1; IR (cm<sup>-1</sup>): 2934, 2851, 1609, 1473, 1422, 1369, 1245, 1185, 1159, 1131, 1027; EI LRMS: 550 (M, 34), 152 (100); EI HRMS: C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 计算值: 550.3164, 实测值: 550.3158。

1n: 白色固体, 两步收率38%; m.p 197-199 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.82 (s, 4H), 4.29 (s, 4H), 3.30 (q, J=6.8 Hz, 8H), 2.24 (s, 6H), 2.21 (s, 12H), 0.73 (t, J=6.8 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 189.9, 141.6, 136.4, 135.0, 51.3, 46.0, 20.8, 19.2, 11.7; IR (cm<sup>-1</sup>): 2963, 2929, 1651, 1486, 1441, 1411, 1370, 1348, 1274, 1223, 1185, 1152, 1120, 1081, 1013; EI LRMS: 526 (M, 42), 277 (100); EI HRMS: C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> 计算值: 526.3164, 实测值: 526.3168。

### 实施例 3

## 环状双-硫脲配体1o的合成:



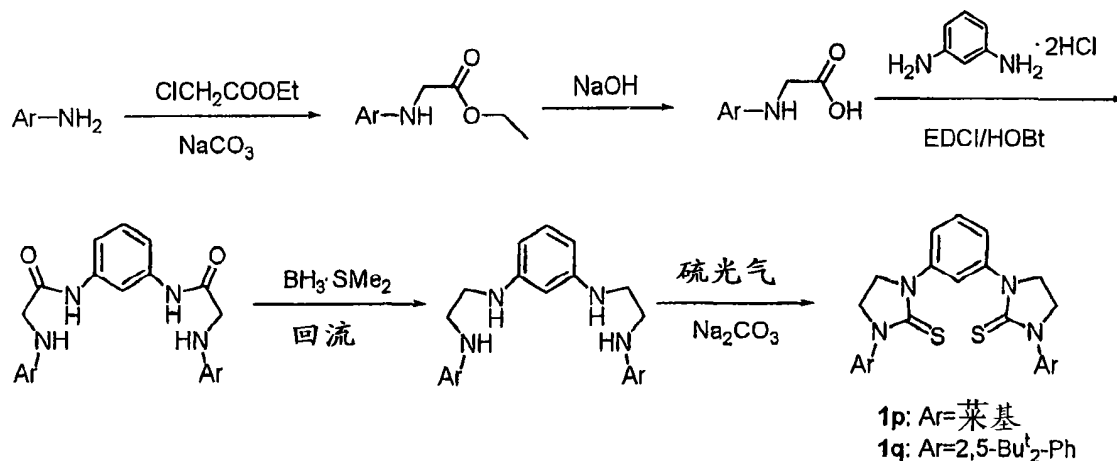
## 1o的制备:

在81℃下向搅拌的二胺盐(2.0g, 9.2mmol)和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.85g, 8mmol)在 $\text{CH}_3\text{CN}$ (15 ml)中的混合物中缓慢地加入双(溴甲基)均三甲苯(0.72g, 2.3mmol)的 $\text{CH}_3\text{CN}$ (10 ml)溶液。将得到的混合物回流24小时。然后将混合物用乙酸乙酯稀释并用盐水洗涤,干燥并浓缩。将得到的油状物溶解于THF(30ml)并加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1.27g, 12mmol)。在室温下非常缓慢地滴加含硫光气(0.7ml, 9mmol)的THF(10 ml)。在搅拌过夜之后,除去THF,加入水(20 ml)和乙酸乙酯(40 ml)。将有机层用稀HCl和盐水洗涤,干燥并浓缩。通过急骤色谱法(20%乙酸乙酯/石油醚)得到纯的双-硫脲1o,为白色固体(150mg, 11%)。

1o: m.p >230 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.97 (s, 1H), 6.95 (s, 4H), 4.97 (s, 4H), 3.66 (t, J=8.4 Hz, 4H), 3.41 (t, J=8.4 Hz, 4H), 2.43 (s, 3H), 2.40 (s, 6H), 2.29 (s, 6H), 2.22 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  181.7, 138.6, 138.1, 137.8, 136.5, 134.7, 130.8, 130.7, 129.4, 46.9, 46.3, 45.5, 21.0, 20.4, 17.7, 16.2; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2917, 1609, 1489, 1437, 1408, 1326, 1309, 1273, 1233, 1033; ESI LRMS: 585 (M+1, 100); ESI HRMS:  $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{S}_2+\text{Na}$  计算值: 607.2905, 实测值: 607.2883。

### 实施例4

环状双-硫脲配体1p和1q的合成:



### 1p和1q的制备:

在0℃下将硼烷-二甲硫醚 (2M, 在THF中) (3.6ml, 7.2mmol, 8当量) 加入到二酰胺 (0.9 mmol) 的THF (20ml) 溶液中。然后将溶液回流过夜。在冷却到室温之后, 非常缓慢地加入甲醇以破坏过量的硼烷。除去溶剂。加入甲醇 (10 ml) 并再次在减压下除去。将得到的四胺直接用于下一步。

向搅拌的上述得到的四胺和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6当量) 在无水THF中的混合物中加入硫光气在THF中的稀溶液。然后将混合物在室温下搅拌过夜。通过急骤色谱法和从乙醇重结晶得到纯的环状双-硫脲。

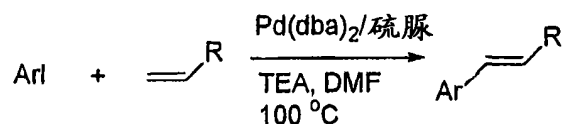
1p: 白色固体, 45%两步收率; m.p >230 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.20 (s, 1H), 7.51-7.44 (m, 3H), 6.97 (s, 4H), 4.29 (t, J=8.4Hz, 4H), 3.91 (t, J=8.4 Hz, 4H), 2.31 (s, 6H), 2.28 (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 180.7, 141.0, 138.3, 136.3, 134.7, 129.4, 128.6, 121.1, 120.2, 49.3, 47.2, 21.0, 17.8; IR (cm<sup>-1</sup>): 2917, 1604, 1489, 1421, 1306, 1277, 1076; ESI LRMS: 515 (M+1, 100); ESI HRMS: C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>+H 计算值: 515.2303, 实测值: 515.2294。

1q: 白色固体, 两步收率 41%; m.p >230°C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,

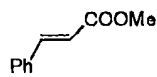
$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.24-8.22 (m, 1H), 7.53-7.43 (m, 3H), 7.38 (d,  $J=2.0$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J=2.0$  Hz, 2H), 7.11 (s, 2H), 4.29-4.18 (m, 4H), 4.13-4.07 (m, 2H), 4.01-3.93 (m, 2H), 1.48 (s, 18H), 1.34 (s, 18H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  184.1, 150.5, 145.0, 141.2, 139.6, 128.8, 128.7, 128.2, 127.5, 125.5, 121.8, 121.6, 121.2, 52.6, 49.4, 35.4, 34.3, 31.9, 31.2; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2960, 1604, 1559, 1475, 1414, 1297, 1084; ESI LRMS: 655 (M+1, 37), 639 (100); ESI HRMS:  $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{S}_2+\text{H}$  计算值: 655.3868, 实测值: 655.3864.

## 实施例 5

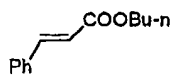
### 芳基碘和烯烃的 Heck 反应的一般方法



在室温下将  $\text{Pd(dba)}_2$  (1.5 mg, 0.0025 mmol) 和硫脲 (4 当量) 在 DMF (0.5 mL) 中搅拌 0.5 小时。然后加入碘代苯 (0.28 mL, 2.5 mmol, 底物/催化剂比=1000:1) 和丙烯酸甲酯 (0.27 mL, 3.0 mmol) 和 TEA (0.42 mL, 3.0 mmol)。将烧瓶用橡胶隔片密封并在  $100^\circ\text{C}$  下加热 (当在使用开口冷凝器进行反应时得到相同的结果)。在所示时间之后, 将溶液用乙酸乙酯 (20 mL) 稀释并用水和盐水洗涤。在真空下除去乙酸乙酯并加入硝基苯 (0.128 mL) 作为内标。通过  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz 或 300 MHz) 分析, 通过比较产物的  $\alpha/\beta$ -H 和硝基苯 (内标) 的邻位-H 的峰强度, 测定偶联产物的收率。

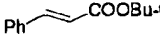



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67-7.63 (m, 2H), 7.54 (d,  $J=4.1$  Hz, 2H), 7.38 (d,  $J=3.3$  Hz, 1H), 7.10 (t,  $J=6.5$  Hz, 1H), 6.44 (d,  $J=16.1$  Hz, 1H), 3.81 (s, 3H)。为了测定反应产率, 选择在 6.44 ppm 处的产物峰, 用于与硝基苯 (内标) 的邻位-H (在 8.20 ppm) 进行比较。

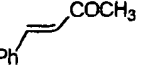


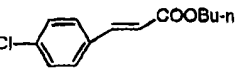
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H), 7.52-7.57 (m, 2H), 7.40-7.45 (m, 3H), 6.49 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H), 4.26 (t,  $J=6.9$  Hz, 2H), 1.71-1.78 (m, 2H), 1.54-1.45 (m, 2H), 1.00 (t,  $J=7.4$

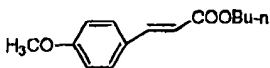
Hz, 3H)。

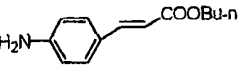
  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H), 7.53-7.57 (m, 2H), 7.40-7.45 (m, 3H), 6.49 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H), 1.34 (s, 9H)。

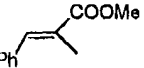
  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.53 (d,  $J=7.2$  Hz, 4H), 7.38 (dd,  $J=7.1, 1.5$  Hz, 4H), 7.28 (d,  $J=7.2$  Hz, 2H), 7.13 (s, 2H)。

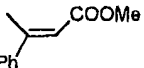
  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.55 (d,  $J=9.4$  Hz, 2H), 7.52 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H), 7.40 (t,  $J=3.5$  Hz, 3H), 6.72 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H), 2.39 (s, 3H)。

  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.63 (d,  $J=16.2$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J=6.2$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J=6.2$  Hz, 2H), 6.40 (d,  $J=16.2$  Hz, 1H), 4.26 (t,  $J=6.9$  Hz, 2H), 1.78-1.71 (m, 2H), 1.54-1.45 (m, 2H), 1.00 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H)。

  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.68 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H), 7.51 (d,  $J=8.9$  Hz, 2H), 6.94 (d,  $J=8.9$  Hz, 2H), 6.36 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H), 4.25 (t,  $J=6.8$  Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 1.76-1.70 (m, 2H), 1.52-1.46 (m, 2H), 1.02 (t,  $J=7.5$  Hz, 3H)。

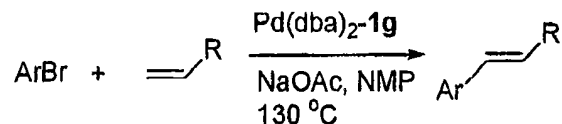
  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 7.56 (d,  $J=15.7$  Hz, 1H), 6.62 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.51 (d,  $J=15.7$  Hz, 1H), 6.17 (s, 2H), 4.26 (t,  $J=6.9$  Hz, 2H), 1.78-1.77 (m, 2H), 1.54-1.45 (m, 2H), 1.00 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H)。

  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.55 (d,  $J=6.9$  Hz, 2H), 7.40-7.19 (m, 4H), 3.82 (s, 3H), 2.13 (s, 3H)。

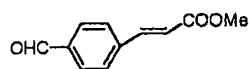
  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.53-7.45 (m, 3H), 7.37-7.35 (m, 2H), 6.13 (q,  $J=1.2$  Hz, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.58 (d,  $J=1.3$  Hz, 3H)。

## 实施例 6

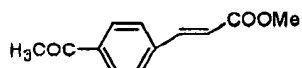
### 芳基溴和烯烃的 Heck 反应的一般方法



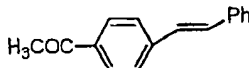
在室温下将 Pd(dba)<sub>2</sub> (1.5 mg, 0.0025 mmol) 和硫脲 1g (3.4 mg, 0.01mmol) 在 NMP (0.5 mL) 中搅拌 1.5 小时。向其中加入芳基溴 (2.5 mmol, S/C=1000)、烯烃 (3.8 mmol) 和乙酸钠 330 mg (3.8 mmol)。然后用隔片将烧瓶密封并在 130℃ 加热。在所示时间之后, 将溶液用乙酸乙酯 (20 mL) 稀释并用水和盐水洗涤。在真空下除去乙酸乙酯并加入硝基苯 (0.128 mL) 作为内标。通过 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz 或 300 MHz) 分析, 通过比较产物的 α/β-H 和硝基苯 (内标) 的邻位-H 的峰强度, 测定偶联产物的收率。



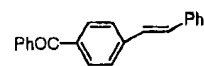
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.99 (s, 1H), 7.87 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.70-7.62 (m, 3H), 6.52 (d, J=15.9 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H)。



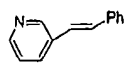
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.80-7.75 (m, 3H), 7.42 (d, J=6.8 Hz, 2H), 6.34 (d, J=16.1 Hz, 1H), 3.63 (s, 3H), 2.42 (s, 3H)。



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.53-7.45 (m, 4H), 7.36-7.32 (m, 4H), 7.28-7.26 (m, 2H), 7.17 (d, J=12.3 Hz, 1H), 7.07 (d, J=12.3 Hz, 1H), 2.55 (s, 3H)。



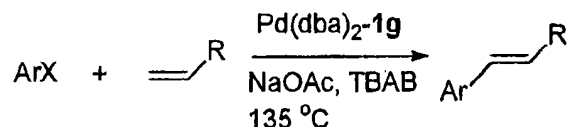
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.85-7.32 (m, 15H), 6.24 (d, J=16.2 Hz, 1H)。



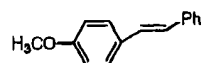
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.70 (d, J=1.3 Hz, 1H), 8.45 (d, J=3.5 Hz, 1H), 7.52 (d, J=9.0 Hz, 1H), 7.36-7.33 (m, 2H), 7.30-7.25 (m, 4H), 7.10 (d, J=16.2 Hz, 1H), 7.00 (d, J=16.2 Hz, 1H)。

## 实施例 7

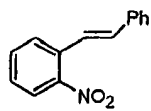
钝化的芳基溴和活化的芳基氯与烯烃的 Heck 反应的一般方法



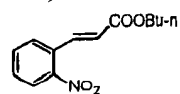
在 100℃ 下将 Pd(dba)<sub>2</sub> (1.5 mg, 0.0025 mmol)、硫脲 1g (3.4mg, 0.01mmol) 和乙酸钠 (33 mg, 3.8 mmol) 在熔融 TBAB (0.5 g) 中搅拌 10 分钟。向其中依次加入芳基卤 (0.25 mmol, S/C=100) 和烯烃 (0.38 mmol)。然后用隔片将烧瓶密封并在 135℃ 加热。在所示时间之后, 将溶液用乙酸乙酯 (20 mL) 稀释并用水和盐水洗涤。在真空下除去乙酸乙酯并加入硝基苯 (0.0128 mL) 作为内标。通过 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz 或 300 MHz) 分析, 通过比较产物的 α/β-H 和硝基苯 (内标) 的邻位-H 的峰强度, 测定偶联产物的收率。



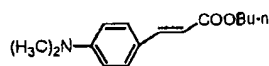
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.64-7.52 (m, 4H), 7.45-7.40 (m, 3H), 7.33 (d, J=12.1 Hz, 1H), 7.10 (d, J=12.1 Hz, 1H), 6.98 (d, J=8.2 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H)。



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.93 (d, J=7.0 Hz, 1H), 7.74 (d, J=7.0 Hz, 1H), 7.60-7.51 (m, 5H), 7.39-7.30 (m, 3H), 7.07 (d, J=16.1 Hz, 1H)。



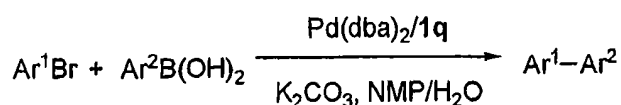
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.13 (d, J=17.3 Hz, 1H), 8.05 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.84 (d, J=6.8 Hz, 1H), 7.27-7.24 (m, 2H), 6.36 (d, J=17.3 Hz, 1H), 4.22 (t, J=5.0 Hz, 2H), 1.71-1.67 (m, 2H), 1.32-1.28 (m, 2H), 0.96 (t, J=6.8 Hz, 3H)。



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.62 (d, J=15.6 Hz, 1H), 7.41 (d, J=7.1 Hz, 2H), 6.66 (d, J=7.1 Hz, 2H), 6.22 (d, J=15.6 Hz, 1H), 4.18 (t, J=6.7 Hz, 2H), 3.00 (s, 6H), 1.71-1.66 (m, 2H), 1.47-1.40 (m, 2H), 0.96 (t, J=8.2 Hz, 3H)。

## 实施例 8

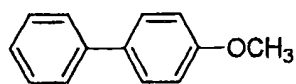
### 芳基卤和硼酸的 Suzuki 反应的一般方法



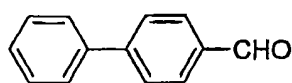
在有氧条件下将芳基碘或芳基溴 (0.5 mmol)、芳基硼酸 (0.6



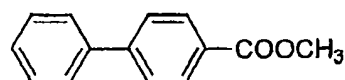
mmol)、 $K_2CO_3$  (1.0 mmol)、含双-硫脲- $Pd(dba)_2$  1q络合物的NMP ( $2.5 \times 10^{-3}$  M溶液)和NMP/ $H_2O$  (0.75 ml/0.25 ml)加入到烧瓶中。将烧瓶用橡胶隔片密封并在所需温度下加热。将反应混合物用乙酸乙酯稀释,用盐水洗涤,并用 $Na_2SO_4$ 干燥。除去溶剂并将残余物通过硅胶上的急骤色谱法纯化,得到产物。



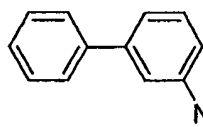
$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.56-7.50 (m, 4H), 7.44-7.37 (m, 2H), 7.32-7.25 (m, 1H), 6.97 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 3.84 (s, 3H)。



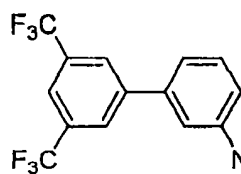
$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  10.05 (s, 1H), 7.97-7.93 (m, 2H), 7.77-7.72 (m, 2H), 7.66-7.61 (m, 2H), 7.52-7.39 (m, 3H)。



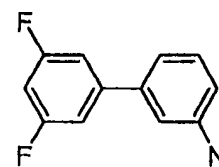
$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.10 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 7.68-7.60 (m, 4H), 7.49-7.36 (m, 3H), 3.93 (s, 3H)。



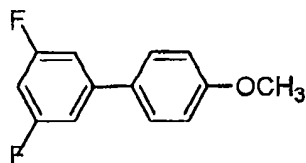
$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.45 (m, 1H), 8.21-8.17 (m, 1H), 7.93-7.89 (m, 1H), 7.64-7.56 (m, 3H), 7.50-7.42 (m, 3H)。



$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.50-8.49 (m, 1H), 8.34 (d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 8.06 (s, 2H), 7.98-7.95 (m, 2H), 7.73 (t,  $J=8.0$  Hz, 1H)。

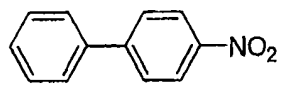


$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.41-8.40 (m, 1H), 8.28-8.23 (m, 1H), 7.89-7.84 (m, 1H), 7.68-7.60 (m, 1H), 7.16-7.12 (m, 2H), 6.92-6.83 (m, 1H)。

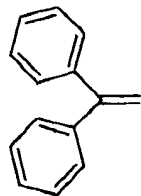


$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.49 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H),

7.09-7.03 ( m, 2H ) , 6.98 ( d, J=8.8 Hz, 2H ) , 6.76-6.70 ( m, 1H ) , 3.86 ( s, 3H ) 。



<sup>1</sup>H NMR ( 200 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) δ 8.29 ( d, J=9.0 Hz, 2H ) , 7.73 ( d, J=9.0 Hz, 2H ) , 7.60 ( m, 2H ) , 7.52-7.40 ( m, 3H ) 。



<sup>1</sup>H NMR ( 400 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) δ 7.36-7.33 ( m, 10H ) , 5.47 ( s, 2H ) 。

## 注解

以下注解对应于本申请中包含的上标。以下列出的每个参考文献都被并入本文作为参考。

(1) (a) Heck, R. F. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146. (b) De Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379. (c) Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2. (d) Negishi, E.; Coperet, C.; Ma, S.; Liou, S.; Liu, F. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365. (e) Crisp, G. T. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427. (f) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009. (g) Whitcombe, N. J.; Kuok Hii, K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449. (h) Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem Rev.* **2003**, *103*, 2945

(2) (a) Littke, A. F.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10. (b) Littke, A. F.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6989. (c) Shaughnessy, K. H.; Kim, P.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123. (d) Stambuli, J. P.; Stauffer, S. R.; Shaughnessy, K. H.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2677. (e) Ehrentraut, A.; Zapf, A.; Beller, M. *Synlett* **2000**, 1589.

(3) (a) Ben-David, Y.; Portnoy, M.; Gozin, M., Milstein, D. *Organometallics* **1992**, *11*, 1995. (b) Portnoy, M.; Milstein, D. *Organometallics* **1993**, *12*, 1655. (c) Portnoy, M.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics* **1993**, *12*, 4734. (d) Portnoy, M.; Ben-Dvid, Y.; Rousso, I.; Milstein, D. *Organometallics* **1994**, *13*, 3465. (e) Shaw, B. L.; Perera, S. D. *Chem. Commun.* **1998**, 1863.

(4) 关于用于 Heck 反应的 palladacycles 的最近的综述, 参见: (a) Dupont, J.; Pfeffer, M.; Spencer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917. (b) Benford, R. B. *Chem. Commun.* **2003**, 1787.

(5) 对于四苯磷盐在 Heck 反应中的应用, 参见: Reetz, M. T.; Lohmer, G.; Schwickardi, R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 481.

(6) 对于作为催化剂的无磷的 palladacycles, 参见参考文献 4.

(7) 关于 N-杂环碳烯-钯催化剂的最近的综述, 参见: (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (b) Yong, B. S.; Nolan, S. P. *Chemtracts-Organic Chemistry* **2003**, 205.

- (8) 关于使用在空气和湿气下稳定的催化剂的 Heck 反应的最近的报导, 参见: (a) Buchmeiser, M. R.; Wurst, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11101. (b) Silberg, J.; Schareina, T.; Kempe, R.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 6. (c) Masllorens, J.; Moreno-Manas, M.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1559.
- (9) (a) Touchard, F.; Fache, F.; Lemaire, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3319. (b) Touchard, F.; Gamez, P.; Fache, F.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2275. (c) Touchard, F.; Bernard, M.; Fache, F.; Delbecq, F.; Guiral, V.; Sautet, P.; Lemaire, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 133. (d) Tommasino, M. L.; Casalta, M.; Breuzard, J. A. J.; Lemaire, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4835. (e) Breuzard, J. A. J.; Tommasino, M. L.; Touchard, F.; Lemaire, M.; Bonnet, M. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *156*, 223. (f) Touchard, F.; Bernard, M.; Fache, F.; Lemaire, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *140*, 1.
- (10) (a) De Munno, G.; Gabriele, B.; Salerno, G. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *234*, 181. (b) Gabriele, B.; Salerno, G.; Costa, M.; Chiusoli, G. P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 21. (c) Zhang, T. Y.; Allen, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5813. (d) Nan, Y.; Miao, H.; Yang, Z. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 297. (e) Miao, H.; Yang, Z. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1765. (f) Hu, Y.; Yang, Z. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1387.
- (11) Dai, M.; Liang, B.; Wang, C.; Chen, J.; Yang, Z. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 221.
- (12) Gurtler, C.; Buchwald, S. L. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3107
- 及其中的参考文献。
- (13) Selvakumar, K.; Zapf, A.; Beller, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3031.
- (14) 关于离子性液体作为溶剂的应用的最近的综述, 参见: (a) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 419. (b) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667. (c) Davis, J. H. Jr.; Fox, P. A. *Chem. Commun.* **2003**, 1209.
- (15) 对于 Suzuki 偶联的最近的综述, 参见: (a) Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359. (b) Miura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2201.

---

(16) (a) Darses, S.; Michaud, G.; Genêt, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1875; (b) Molander, G. A.; Katona, B. W.; Machrouhi, F. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8416. (b) Darses, S. Genet, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4313.

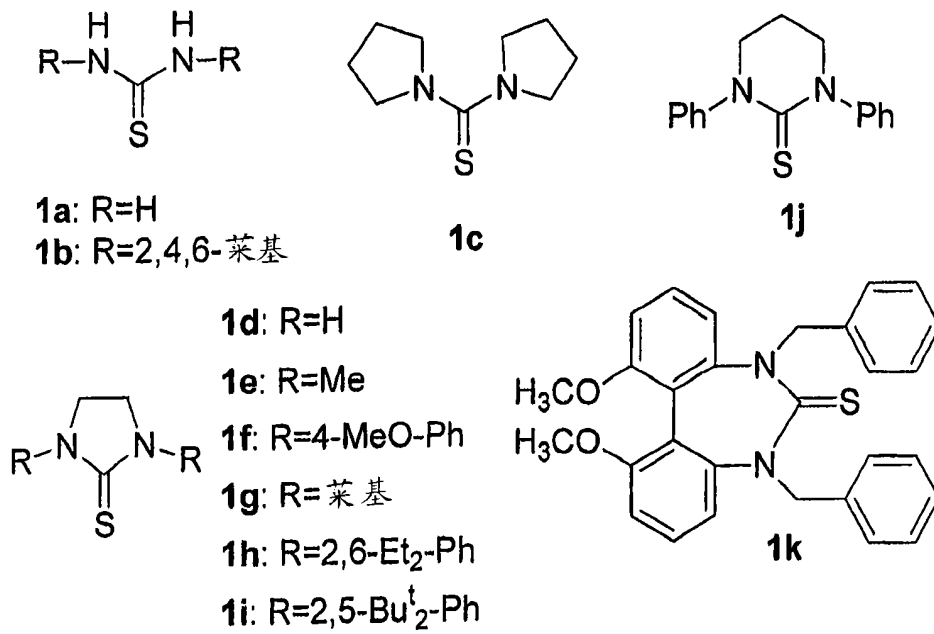


图 1

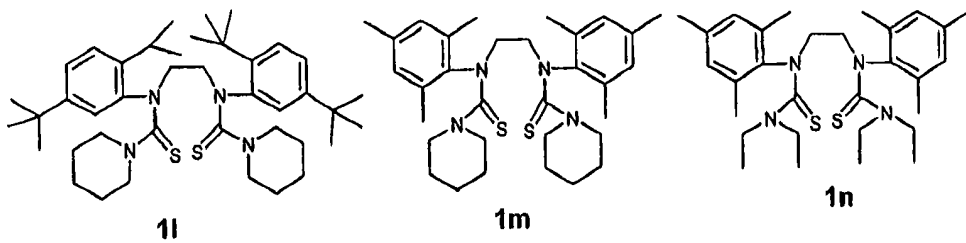


图 2

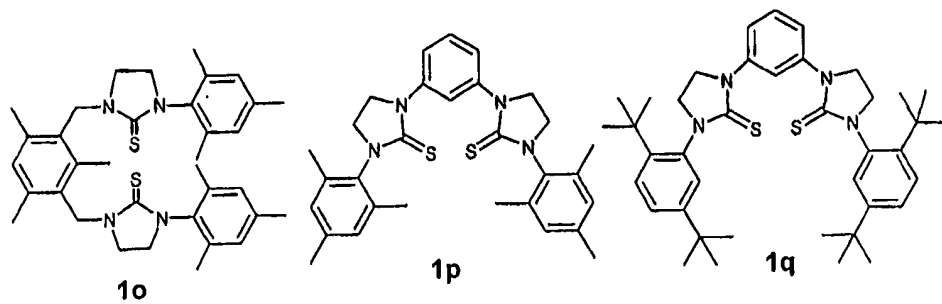


图 3

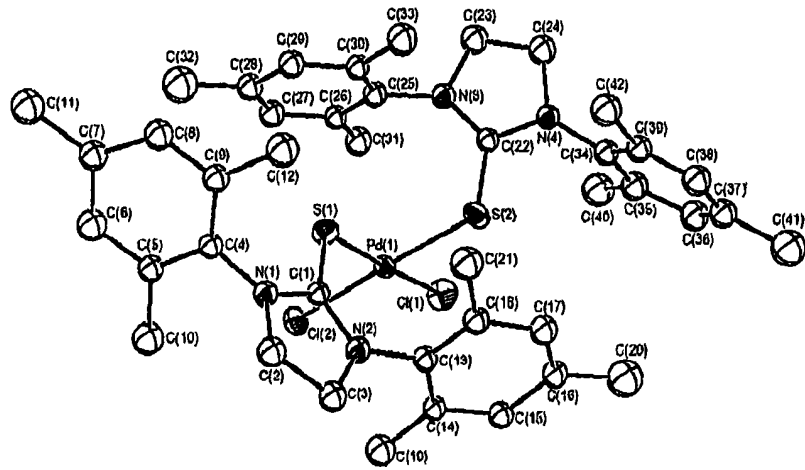
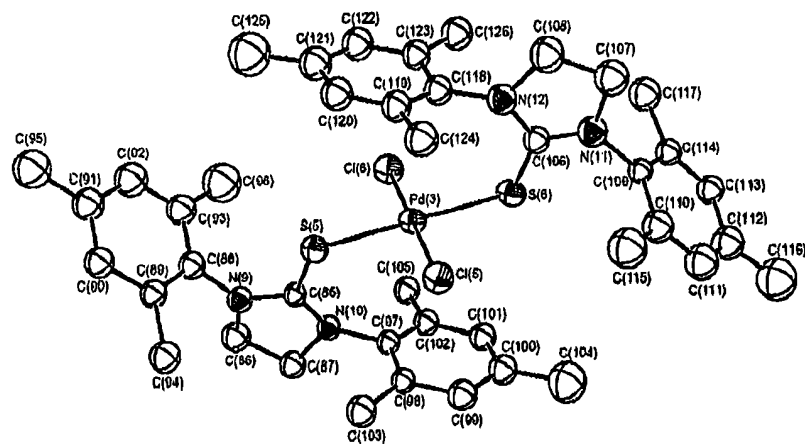
顺式 - PdCl<sub>2</sub>·(1g)<sub>2</sub>反式 - PdCl<sub>2</sub>·(1g)<sub>2</sub>

图 4