三步缩合法合成 2-苯基-1-羟基联三苯叉

王文丽^a 何清^{a,b} 丁茹^a 贺云^a 张尊听^{*,a}^(a) 陕西师范大学化学化工学院 教育部药用资源与天然药物化学重点实验室

西北濒危药材资源开发国家工程实验室 西安 710062)

^(b) 温州大学化学与材料工程学院 温州 325027)

摘要 以邻羟基苯乙酮为原料, 与 *N,N*-二甲基甲酰胺-二甲基缩醛 (DMF-DMA) 分子间缩合合成 (*E*)-3-二甲氨基-1-(2'-羟基苯基)-1-丙烯酮中间体 (**2**); 中间体 **2** 与 1,3-二苯基丙酮在以 DMF 为溶剂, K_2CO_3 存在下发生缩合反应生成 4'-苯基-2,3'-羟基-1,1':2',1''-三联苯类化合物 (**3**); 化合物 **3** 以乙腈-1% HCl (*V*:*V*=1:1) 为溶剂, 汞灯 500 W 照射分子内脱水关环合成 2-苯基-1-羟基联三苯叉类化合物 (**4**)。三步缩合法合成 2-苯基-1-羟基联三苯叉具有操作简单、无需氧化剂与催化剂、原子利用率高等优点。采用 FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR 和 HRMS 对化合物 **3** 和 **4** 进行了表征。

关键词 4'-苯基-2,3'-羟基-1,1':2',1''-三联苯; 2-苯基-1-羟基联三苯叉; 光环化反应; 缩合反应

Synthesis of 1-Hydroxy-2-phenyltriphenylene Derivatives by Three-Step Condensation

Wang, Wenli^a He, Qing^{a,b} Ding, Ru^a He, Yun^a Zhang, Zuntong^{*,a}

^(a) Key Laboratory of Ministry of Education for Medicinal Resources and Natural Pharmaceutical Chemistry, National Engineering Laboratory for Resource Development of Endangered Crude Drugs in Northwest of China and School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

^(b) College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325027)

Abstract (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-ones (**2**) were synthesized by the condensation reaction of *o*-hydroxyacetophenones (**1**) and *N,N*-dimethylformamide-dimethyl acetal (DMF-DMA). Using DMF as solvent and K_2CO_3 as base, 4'-phenyl-(1,1':2',1''-terphenyl)-2,3'-diol (**3**) were synthesized via the condensation reaction of intermediate **2** and 1,3-diphenylacetones. **3** were dissolved in the solution of acetonitrile-1% HCl (*V*:*V*=1:1) and irradiated by 500 W mercury lamp, and 1-hydroxy-2-phenyltriphenylenes were obtained. This process to synthesize **4** has the advantages of simple operation, high efficiency of the atomic, without oxidant and catalyst. Compounds **3** and **4** were confirmed by the method of FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS.

Keywords 4'-phenyl-(1,1':2',1''-terphenyl)-2,3'-diol; 1-hydroxy-2-phenyltriphenylene; photocyclization reaction; condensation reaction

联三苯叉衍生物因其特殊的电学和光物理性能在材料科学方面被视为多环芳香烃中最重要的化合物之一。文献报道^[1], 由于联三苯叉的激发三线态的能量较高, 可作为磷光发光元件主体材料的基本骨架。Schulte 等^[2]合成了对称性烷基取代的联三苯叉化合物, 并发现此类化合物有很好的光导性能, 已应用于静电复印和激光印刷等领域^[3,4]。Schmidt-Mende 等^[5]也探索将小分子

或聚合物的联三苯叉液晶作为传导材料, 成为纳米材料和技术的新热点。在联三苯叉分子中引入羟基和硝基, 能合成一系列新型的多孔材料^[6]。1,2,4-三苯基联三苯叉 (图 1, **a**) 可作为蓝色发光二极管材料^[7], 2-(4'-(苄-1''-基)苯基)联三苯叉 (图 1, **b**) 可在研究有机薄膜能带边缘光子晶体雷射中, 搭配有机高分子做为增益材料^[8]。联三苯叉也可作为母核用于荧光受体 (图 1, **c**) 的设计中^[9], 其溶

* E-mail: zhangzt@snnu.edu.cn

Received May 6, 2014; revised May 27, 2014; published online June 3, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21372150), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No. 2014JQ2073) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. GK261001095).

国家自然科学基金 (No. 21372150)、陕西省自然科学基金基础研究计划 (No. 2014JQ2073) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (No. GK261001095) 资助项目。

胶还被用于测定铝离子浓度^[10]。

图1 联三苯叉衍生物

Figure 1 Triphenylene derivatives

联三苯叉衍生物合成方法主要有：偶联法、过渡金属法、电化学法^[11]。偶联法比较广泛的用于合成联三苯叉类衍生物，有以二烷氧基苯为原料加入金属氧化剂直接进行的三偶联法(Scheme 1, A)^[12-14]，也有一个苯环与一个带两个苯环的中间体在钯催化下发生偶联反应合成联三苯叉(Scheme 1, B)^[15]，但是金属氧化剂价格昂贵，且很容易吸潮，经常在用于实验室小样量的制备。

Scheme 1

早在 1998 年就有用催化剂量的过渡金属催化芳炔反应生成联三苯叉的报道^[16]。多取代苯在乙腈溶液中 CsF 催化形成芳炔，然后加入 Pd(PPh₃)₄ 可以得到联三苯叉，产率较高，然而 CsF 易吸潮，且具有毒性(Scheme 2, A)。García-López 等^[17]以邻位取代的芳基硼酸酯为原料，在碱性条件下经 Pd(dba)₂ 催化，形成金属络合的芳炔中间体进行三聚合合成联三苯叉类化合物，该反应需要用到过渡金属催化剂，产率中等(Scheme 2, B)。

Scheme 2

电化学法比较适用于小规模反应，先将二烷氧基苯用阳极氧化，再用化学或电化学方法进行还原，可以简便地合成六烷氧基联三苯叉^[18]，产率中等。

将 1,1':2,1"-三联苯在碘单质的存在下，1,2-环氧丙烷作去酸剂，用紫外灯照射可发生光致并环反应得到联三苯叉，其产率中等^[19]。

2008 年，Wan 等^[20]研究了 2-羟基-1,1':2,1"-三联苯的激发态分子内质子的转移情况，发现其光照后生成了少量的光环化产物联三苯叉(Eq. 1)。

本文以邻羟基苯乙酮(1)为原料，与 *N,N*-二甲基甲酰胺-二甲基缩醛(DMF-DMA)反应生成(*E*)-3-二甲氨基-1-(2'-羟基苯基)-1-丙烯酮(2)，化合物 2 与 1,3-二苯基丙酮缩合合成 4'-苯基-2,3'-羟基-1,1':2,1"-三联苯(3)，再将 3 光照后脱水环化合成 2-苯基-1-羟基联三苯叉衍生物(4)。建立了一种三步缩合法合成联三苯叉衍生物的新方法(Scheme 3)，该方法具有操作简单、原子利用率高和不需要氧化剂等优点。

Scheme 3

1 结果与讨论

1.1 化合物 2 的合成

以化合物 **1** 为原料, 与 DMF-DMA 在以 DMF 为溶剂, 75 °C 水浴中反应可以一步缩合得到化合物 **2**^[21]. 产物不需要柱层析分离, 直接在乙醇中重结晶就可以得到纯品, 产物产率达到了 85%~91%.

1.2 化合物 3 的合成

在合成 4'-苯基-2,3'-羟基-4-甲氧基-1,1':2',1''-三联苯 (**3a**) 的反应中, 对反应体系碱的种类和用量、溶剂、温度等条件进行了优化(表 1). 当 **2a**/(PhCH₂)₂CO/K₂CO₃ 物质的量比为 1 : 1 : 1 时, 在 110 °C 时体系检测不到产物 (Entry 1), 当在 130 °C 时, **3a** 产率为 45% (Entry 2), 在回流温度时, 收得 **3a** 产率 72% (Entry 3).

当碱为 KOH 时, **3a** 产率达到了 68% (Entry 4), 以醋酸钠做碱, **3a** 产率只有 26% (Entry 5), 而使用 K₂CO₃ 产率可达 72% (Entry 3). 在碱的用量上, 当 **2a**/(PhCH₂)₂CO/碱的物质的量比为 1 : 1 : 1.5 时, **3a** 产率达到了 81% (Entry 6), 物质的量比为 1 : 1 : 2, 产物产率 79% (Entry 7), 与 1.5 倍物质的量比时没有太大变化, 因此, **2a**/(PhCH₂)₂CO/K₂CO₃ 的物质的量比为 1 : 1 : 1.5.

当选择 DMF 为溶剂时, 产率达到了 81% (Entry 6), 乙醇为溶剂时, 检测不到产物 (Entry 8), 选择对二甲苯为溶剂, 产率达到了 34% (Entry 9), 而以乙二醇为溶剂时, 产物产率为 49% (Entry 10). 因此确定最优反应条件为: DMF 作溶剂, K₂CO₃ 作碱, 反应物的物质的量比为 1 : 1 : 1.5, 加热回流 4 h.

在合成 4'-苯基-2,3'-羟基-1,1':2',1''-三联苯的反应中, 原料 **2** 的制备简单易得, Nairoukh 等^[22]报道炔烃的环三聚反应得到 2,3,6-三苯基苯类化合物, 该方法需要制备

表 1 化合物 **3a** 的合成条件优化^aTable 1 Optimization of reaction conditions on the synthesis of **3a**

Entry	Solvent	Base	T/°C	Molar ratio of 2a : (PhCH ₂) ₂ CO : base	Yield ^b /%
1	DMF	K ₂ CO ₃	110	1 : 1 : 1	Trace
2	DMF	K ₂ CO ₃	130	1 : 1 : 1	45
3	DMF	K ₂ CO ₃	Reflux	1 : 1 : 1	72
4	DMF	KOH	Reflux	1 : 1 : 1	68
5	DMF	NaOMe	Reflux	1 : 1 : 1	26
6	DMF	K ₂ CO ₃	Reflux	1 : 1 : 1.5	81
7	DMF	K ₂ CO ₃	Reflux	1 : 1 : 2	79
8	EtOH	K ₂ CO ₃	Reflux	1 : 1 : 1.5	N ^c
9	<i>p</i> -Xylene	K ₂ CO ₃	Reflux	1 : 1 : 1.5	34
10	EG	K ₂ CO ₃	150	1 : 1 : 1.5	49

^a 反应条件: **2a** (2 mmol), 溶剂 3 mL, 回流 4 h. ^b 柱层析产率. ^c Not detected.

二氧化硅溶胶-凝胶包封的 RhCl₃ 作催化剂, 加入十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂, 合成路线较复杂. 与文献[22]相比本实验方法简单新颖, 不需要其它添加剂, 在碱性条件下经过一步缩合即可合成具有四个苯环的化合物, 操作简单, 产率 70%~81%, 为构建四苯环芳烃类化合物提供了有效的合成策略.

1.3 化合物 4 的合成

对 2-苯基-1-羟基-7-甲氧基联三苯叉 (**4a**) 的合成条件进行了优化, 如表 2 所示. 将化合物 **3a** 溶于乙腈-HCl (*V* : *V* = 1 : 1) 混合溶液中配制成浓度为 2.5 × 10⁻³ mol/L 的溶液, 氩气保护, 光照 5 h. 当选用紫外灯 254 nm、金卤灯、氙灯 300 W 时, 反应检测不到产物 **4a** (Entries 1~3), 选用氙灯 500 W 和汞灯 300 W 时有痕量产物 (Entries 4, 5), 而使用汞灯 500 W 照射时, 产物 **4a** 收率为 19% (Entry 6).

当使用乙醇-水 (*V* : *V* = 1 : 1) 体系, 光照 5 h 后, 只有痕量产物生成 (Entry 7). 选用 2 种浓度的盐酸 (1%, 2%) 与乙腈混合的体系, CH₃CN-1% HCl (*V* : *V* = 1 : 1) 时体系中, 产物产率 63%, 而在 CH₃CN-2% HCl (*V* : *V* = 1 : 1) 体系中, 产物产率为 61% (Entries 8, 9).

CH₃CN-1% HCl (*V* : *V* = 1 : 1) 为溶剂, 光照时间选择 1, 3, 5 和 7 h, 结果发现 1 h 时, 只有痕量产物生成, 3 h 时产率为 52%, 而光照 5 h 产率达到了 63% (Entry 8, 10, 11), 再延长时间至 7 h (Entry 12), 发现产率并无明显提高且副产物增多.

通过筛选, 确定了最佳反应条件: 光源为汞灯 500

表 2 化合物 4a 的合成条件优化^a

Table 2 Optimization of reaction conditions on the synthesis of 4a

Entry	Lamp	Condition (V : I)	Time/h	Yield ^b /%
1	UV254	CH ₃ CN-H ₂ O (1 : 1)	5	N ^c
2	MHL400W	CH ₃ CN-H ₂ O (1 : 1)	5	N
3	XL300W	CH ₃ CN-H ₂ O (1 : 1)	5	N
4	XL500W	CH ₃ CN-H ₂ O (1 : 1)	5	Trace
5	ML300W	CH ₃ CN-H ₂ O (1 : 1)	5	Trace
6	ML500W	CH ₃ CN-H ₂ O (1 : 1)	5	19
7	ML500W	C ₂ H ₅ OH-H ₂ O (1 : 1)	5	Trace
8	ML500W	CH ₃ CN-1% HCl (1 : 1)	5	63
9	ML500W	CH ₃ CN-2% HCl (1 : 1)	5	61
10	ML500W	CH ₃ CN-1% HCl (1 : 1)	1	Trace
11	ML500W	CH ₃ CN-1% HCl (1 : 1)	3	52
12	ML500W	CH ₃ CN-1% HCl (1 : 1)	7	62

^a 反应条件: 3a (676 mg, 2 mmol) 溶于 800 mL 溶剂 (2.5 × 10⁻³ mol/L), 分装 8 份, 氩气保护下光照 5 h. ^b 柱层析产率. ^c Not detected.

W, 溶液为乙腈-1% HCl (V : V=1 : 1), 在氩气保护下照射 5 h.

光化学反应是实现绿色化学目标的重要方法之一, 以 3a~3d 为原料, 在氩气保护下, 紫外光照射发生分子内脱水缩合合成产物 4a~4d, 反应不需要使用氧化剂、催化剂及光引发剂, 具有反应条件温和, 操作简单的优点.

2 结论

以化合物 1 为原料, 经过两步分子间缩合反应简便地合成了中间体 3, 具有操作简单和原子利用率高的优点, 产率 70%~81%; 中间体 3 再经一步分子内脱水关环得到化合物 4, 该步采用光照法, 条件温和, 无需氧化剂和光敏剂等其他添加剂. 本文优化合成了一系列未见文献报道的中间体 3 和化合物 4, 三步缩合反应主要副产物均为水, 利于产物纯化, 具有很好的实用性.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

邻羟基苯乙酮和 2-羟基-4-甲氧基苯乙酮(北京恒业中远化工有限公司, 纯度>97%), 2-羟基-4-甲基苯乙酮和 2-羟基-4-异丙氧基苯乙酮(北京得力士化工有限公司, 纯度>98%), 1,3-二苯基丙酮[(PhCH₂)₂CO, 美国 Alfa Aesar 公司, 纯度>98%], N,N-二甲基甲酰胺-二甲基缩

醛(DMF-DMA, 常州宝康医药化工有限公司, 纯度>98%), 其它常用试剂为分析纯.

X-5 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker Tensor 27-IR 红外光谱仪(德国 Bruker 公司, KBr 压片); Bruker AM-300 M, 400 M 超导傅立叶数字化核磁共振仪(德国 Bruker 公司, TMS 为内标); Bruker MAXIS 高分辨质谱(德国 Bruker 公司); 光化学反应仪(西安比朗生物科技有限公司, 汞灯 500 W).

化合物的分离检测中, 薄层层析所用硅胶 GF 254 (400 目), 柱层析为硅胶 H (200-300 目), 两者均为青岛海浪花工厂生产, 检测用 254 和 365 nm 紫外灯.

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 2a~2e 的合成

分别称取 4-甲氧基-2-羟基苯乙酮(1a)、4-异丙氧基-2-羟基苯乙酮(1b)、2-羟基苯乙酮(1c)、4-甲基-2-羟基苯乙酮(1d)和 5-氟-2-羟基苯乙酮(1e) (0.05 mol) 与 DMF-DMA (11.9 g, 0.1 mol) 于 250 mL 圆底烧瓶中, 加入 70 mL DMF, 将圆底烧瓶置于 75 °C 水浴中反应 1 h 后, TLC 检测至原料消耗完毕, 则反应结束. 将反应液冷却至室温倾倒在 100 mL 饱和食盐水中, 有黄色固体析出. 将该黄色固体抽滤, 烘干得到 2, 2a, 2b, 2c, 2d 和 2e, 产率分别为 85%, 83%, 87%, 91% 和 86%.

3.2.2 化合物 3a~3e 的合成

将 2 (2 mmol)、1,3-二苯基丙酮(420 mg, 2 mmol) 和碳酸钾(414 mg, 3 mmol) 用 8 mL DMF 溶解后 150 °C 回流反应 4 h, 硅胶 TLC 检测至原料反应完全, 停止反应. 将反应液倒入 20 mL 饱和食盐水中, 使用 10% 盐酸调至约 pH=6, 用乙酸乙酯萃取三次后有机相用无水 MgSO₄ 干燥, 减压蒸馏得到粗品, 以石油醚/乙酸乙酯(V : V=20 : 1) 作洗脱剂, 经硅胶柱层析分离得到化合物 3a~3e.

4'-苯基-2,3'-羟基-4-甲氧基-1,1':2',1"-三联苯(3a): 浅黄色晶体, 产率 81%. m.p. 189.7~190.6 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.55 (d, J=3.0 Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.39 (t, J=7.5 Hz, 2H), 7.32 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.21 (d, J=7.6 Hz, 2H), 7.18 (d, J=2.4 Hz, 1H), 7.14 (d, J=1.6 Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 6.96 (d, J=7.8 Hz, 1H), 6.73 (d, J=8.4 Hz, 1H), 6.27 (d, J=2.4 Hz, 1H), 6.23 (dd, J=8.4, 2.5 Hz, 1H), 4.67 (s, 2H), 3.63 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 159.2, 149.4, 143.0, 130.4, 127.8, 126.6, 121.9, 118.7, 118.7, 105.3, 99.6, 76.3, 76.0, 75.7, 54.2; IR (KBr) ν: 3685, 3498, 3412, 3278, 3027, 1745, 1552, 1492, 1445, 1403, 1332, 1209, 1179, 819, 763, 700, 562, 430 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₂₅H₂₀O₃ [M-H]⁻ 368.1412, found 367.1298.

4'-苯基-2,3'-羟基-4-异丙氧基-1,1':2',1''-三联苯(**3b**): 浅黄色晶体, 产率 83%. m.p. 132.8~134.2 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.47 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 7.39 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.27 (s, 1H), 7.21 (d, $J=8.6$ Hz, 4H), 7.07 (t, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.76 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 5.37 (s, 1H), 5.01 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, d_6 -DMSO) δ : 157.1, 155.3, 150.4, 138.9, 138.8, 137.3, 129.2, 128.0, 125.9, 123.1, 120.9, 105.4, 102.5, 68.7, 21.6; IR (KBr) ν : 3685, 3498, 3412, 3278, 3027, 1745, 1552, 1492, 1445, 1403, 1332, 1209, 1179, 819, 763, 700, 562, 430 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 396.1725, found 395.1606.

4'-苯基-2,3'-羟基-1,1':2',1''-三联苯(**3c**): 浅黄色晶体, 产率 79%. m.p. 135.2~136.8 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.47 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 7.39 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.27 (s, 1H), 7.21 (d, $J=8.6$ Hz, 4H), 7.07 (t, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.76 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 5.37 (s, 1H), 5.01 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, d_6 -DMSO) δ : 170.3, 154.4, 150.5, 138.9, 137.1, 131.1, 130.9, 130.7, 129.3, 128.7, 128.6, 128.5, 128.2, 127.7, 127.2, 126.7, 126.2, 122.8, 118.1, 115.0, 105.4; IR (KBr) ν : 3679, 3291, 3062, 2360, 2045, 1723, 1537, 1308, 900, 751, 557, 445 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 338.1307, found 337.1190.

4'-苯基-2,3'-羟基-4-氧基-1,1':2',1''-三联苯(**3d**): 白色固体, 产率 70%. m.p. 122.3~123.8 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.47 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.41~7.35 (m, 2H), 7.30 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.23 (d, $J=3.6$ Hz, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.04 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.64 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 5.36 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), 2.13 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 151.2, 137.0, 136.8, 132.2, 130.5, 129.9, 129.8, 129.5, 129.3, 129.0, 128.4, 128.2, 126.8, 126.6, 126.4, 123.8, 123.2, 122.6, 118.9, 115.5, 21.9; IR (KBr) ν : 3685, 3551, 3498, 3412, 3278, 3027, 2279, 1745, 1552, 1492, 1445, 1403, 1332, 1276, 1209, 1179, 1106, 819, 763, 700, 617, 562, 430 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 352.1463, found 351.1341.

4'-苯基-5-氟-2,3'-羟基-1,1':2',1''-三联苯(**3e**): 黄色固体, 产率 83%. m.p. 107.6~108.4 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.59 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.37 (dd, $J=7.6, 4.9$ Hz, 1H), 7.31~7.22 (m, $J=$

7.0, 6.1 Hz, 2H), 7.22~7.15 (m, 1H), 7.00 (d, $J=7.8$ Hz, 0H), 6.75 (td, $J=8.5, 3.0$ Hz, 1H), 6.69~6.62 (m, 2H), 5.36 (s, 1H), 4.80 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 157.5, 155.2, 150.4, 148.6, 137.3, 135.2, 134.2, 130.4, 130.3, 129.3, 128.9, 128.8, 128.7, 128.2, 127.8, 122.4, 117.1, 116.9, 116.2, 116.1, 115.4, 115.2. IR (KBr) ν : 3786, 3719, 2876, 2765, 2394, 2347, 2006, 1444, 1368, 1284, 939, 709 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 356.1213, found 355.1095.

3.2.3 化合物 **4a**~**4d** 的合成

将化合物 **3** (2 mmol) 溶于 400 mL 乙腈溶液中, 搅拌至化合物完全溶解后加入 400 mL 1% HCl 溶液, 使用 100 mL 石英反应管分装 8 份, 氩气保护后 500 W 汞灯照射 5 h. 合并反应液并用 10% NaOH 调至约 pH=6, 用乙酸乙酯萃取三次, 有机相用无水 MgSO_4 干燥, 减压蒸馏得到粗品, 以石油醚/乙酸乙酯 ($V:V=80:1$) 混合溶剂为洗脱剂, 硅胶柱层析分离得到白色固体 **4a**~**4d**. 而以 **3e** 作为原料时, 发现光照后无相应化合物 **4e** 生成, 表明当如果取代基为拉电子基团时, 光照无产物生成.

2-苯基-1-羟基-7-甲氧基-联三苯叉(**4a**): 白色固体, 产率 63%. m.p. 195.7~196.8 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.71 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.53 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 8.22 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J=12.5$ Hz, 1H), 7.59 (s, 5H), 7.47 (d, $J=7.8$ Hz, 3H), 6.34 (s, 1H), 4.03 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 159.10, 151.14, 136.98, 132.37, 131.86, 130.31, 130.04, 129.84, 129.74, 129.36, 128.33, 126.90, 126.47, 125.99, 125.51, 123.78, 122.80, 117.73, 115.91, 114.97, 105.58, 55.44; IR (KBr) ν : 3476, 2391, 2025, 1635, 1387, 1354, 1279, 1069, 764, 609 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 350.1307, found 349.1180.

2-苯基-1-羟基-7-异丙氧基联三苯叉(**4b**): 白色固体, 产率 51%. m.p. 121.4~122.6 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 9.72 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 8.61 (d, $J=9.4$ Hz, 1H), 8.53 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 7.66~7.63 (m, 2H), 7.63~7.55 (m, 4H), 7.49 (dd, $J=14.7, 7.7$ Hz, 2H), 7.26~7.23 (m, 1H), 6.34 (s, 1H), 4.94~4.63 (m, 1H), 1.48 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 157.42, 151.11, 137.02, 132.43, 131.95, 130.31, 130.10, 129.86, 129.75, 129.35, 128.34, 126.88, 126.49, 125.88, 125.52, 123.67, 122.85, 117.68, 117.17, 114.97, 108.34, 70.24, 22.22; IR (KBr) ν : 3411, 3235, 2394, 2281, 2026, 1627, 1388, 1072, 773, 610 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 378.1620, found 377.1489.

2-苯基-1-羟基联三苯叉(**4c**): 白色固体, 产率 43%. m.p. 161.7~162.6 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.70 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.73~8.59 (m, 3H), 8.33 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.60 (tt, $J=12.6, 6.1$ Hz, 8H), 7.50 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.33 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 151.14, 136.87, 132.26, 130.42, 130.37, 130.10, 129.87, 129.84, 129.79, 129.27, 128.47, 128.28, 127.46, 127.18, 126.94, 126.81, 126.67, 123.84, 123.26, 122.82, 118.77, 115.49; IR (KBr) ν : 3411, 3233, 2394, 282, 2026, 1624, 1389, 1073, 775, 609, 476 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 320.1201, found 319.1075.

2-苯基-1-羟基-7-甲基联三苯叉(**4d**): 白色固体, 产率 32%. m.p. 154.9~155.9 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.70 (d, $J=9.4$ Hz, 1H), 8.65 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 8.54 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.34 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.67~7.56 (m, 7H), 7.50 (dt, $J=8.5, 4.2$ Hz, 3H), 6.34 (s, 1H), 2.62 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 150.33, 150.19, 137.59, 136.48, 134.63, 131.34, 130.43, 130.33, 129.39, 129.34, 129.13, 128.86, 128.74, 128.64, 128.41, 127.96, 127.61, 126.99, 122.68, 115.01, 20.37; IR (KBr) ν : 3691, 3497, 3412, 3270, 3026, 2037, 1747, 1552, 1492, 1444, 1403, 1332, 1274, 1209, 1182, 1106, 1073, 1008, 945, 886, 818, 764, 700, 565 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 334.1358, found 333.1489.

辅助材料(Supporting Information) 提供了各化合物的氢谱、碳谱数据. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] Primi, D.; Fiordalisi, G.; Mantero, J. L.; Mattioli, S.; Sottini, A.; Bonelli, F.; Vaglini, L. *WO 0028039*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, 133, 1451].
- [2] Schulte, J. L.; Laschat, S.; Vill, V.; Nishikawa, E.; Finkelmann, H.; Nimtz, M. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2499.
- [3] Breslow, R.; Jaun, B.; Kluttz, R. Q.; Xia, C. Z. *Tetrahedron* **1982**, 6, 863.
- [4] Fontes, E.; Heiney, P. A.; de Jeu, W. H. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 1202.
- [5] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, 293, 1119.
- [6] Kawano, M.; Kawamichi, T.; Haneda, T.; Kojima, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15418.
- [7] Wettach, H.; Jester, S. S.; Colsmann, A.; Lemmer, U.; Rehmann, N.; Meerholz, K.; Höger, S. *Synth. Met.* **2010**, 7~8, 691.
- [8] Huang, C.-J. *M.S. Thesis*, Tsinghua University, Xinzhu, Taiwan, **2008** (in Chinese). (黄崇杰, 硕士论文, 国立清华大学, 新竹, 台湾, **2008**.)
- [9] Li, Z.-W. *M.S. Thesis*, Tianjin University, Tianjin, **2012** (in Chinese). (李志伟, 硕士论文, 天津大学, 天津, **2012**.)
- [10] Liu, J.-S. *M.S. Thesis*, Anhui Normal University, Wuhu, **2003** (in Chinese). (刘金水, 硕士论文, 安徽师范大学, 芜湖, **2003**.)
- [11] Mao, X.-H.; He, Z.-Q.; Zhang, C.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 413 (in Chinese). (毛华香, 何志群, 张春秀, 有机化学, **2006**, 26, 413.)
- [12] Cammidge, A. N.; Bushby, R. J. *Hand Book of Liquid Crystals*, Vol. 2B, New York, **1998**, Chapter VII.
- [13] Kumar, S.; Manickam, M. *Chem. Commun.* **1997**, 17, 1615.
- [14] Kumar, S.; Varshney, S. K. *Synthesis* **2001**, 0305.
- [15] Iwasaki, M.; Iino, S.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2013**, 20, 5326.
- [16] Pena, D.; Escudero, S.; Perez, D.; Guitian, E.; Castedo, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2659.
- [17] García-López, J. A.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* **2014**, 9, 2338.
- [18] Le Berre, V.; Angely, L.; Simonet, J.; Mousset, G.; Bellec, M. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1987**, 1, 173.
- [19] Freudemann, R.; Behnisch, B.; Hanack, M. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1618.
- [20] Nayak, M. K.; Wan, P. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, 12, 1544.
- [21] Biegasiewicz, K. F.; Denis, J. D. S.; Carroll, V. M.; Priefer, R. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 33, 4408.
- [22] Nairoukh, Z.; Fanun, M.; Schwarze, M.; Schomäcker, R.; Blum, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 382, 93.

(Lu, Y.)