

季磷离子液体促进的 Morita-Baylis-Hillman 反应

赵三虎^{*,a,b} 王 豆^b 王 敏^b 康 锦^a 张立伟^{*,a}^(a) 山西大学分子科学研究所 太原 030006)^(b) 忻州师范学院化学系 忻州 034000)

摘要 膦类离子液体, 因其好的热稳定性以及在弱碱性介质中的惰性等优点, 正在受到越来越多的关注. 以廉价的三丁基膦和各种卤代烃为原料, 制备了一系列季磷离子液体, 然后以其与水组成的复合体系为反应介质, 在催化剂 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)作用下, 进行了各种醛与丙烯腈、丙烯酸甲酯及丙烯酰胺的 Morita-Baylis-Hillman 反应研究. 实验结果表明, 在室温条件下, 溴化乙基三丁基膦与水组成的复合溶剂体系, 有效地促进了各种芳香醛及脂肪醛的 Morita-Baylis-Hillman 反应, 不仅反应速度快, 而且目标产物产率高.

关键词 膦类离子液体; 水; 醛; Morita-Baylis-Hillman 反应

Phosphonium Ionic Liquids-Accelerated Morita-Baylis-Hillman Reaction

Zhao, Sanhu^{*,a,b} Wang, Dou^b Wang, Min^b Kang, Jin^a Zhang, Liwei^{*,a}^(a) Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)^(b) Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou 034000)

Abstract Phosphonium ionic liquids, due to their superior thermal stability and an inertness in weak basic reaction media, are receiving more and more attention. A series of phosphonium ionic liquids have been prepared starting from cheap tributylphosphine with various halogenated hydrocarbon. Then using 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) as catalyst and water-phosphonium ionic liquid composite system as reaction media, Morita-Baylis-Hillman reactions of a variety of aldehydes with acrylonitrile, methyl acrylate or acrylamide were studied. Experimental results showed that the composite system of phosphonium ionic liquid with water can effectively accelerate the Morita-Baylis-Hillman reactions of aromatic aldehydes and aliphatic aldehydes, and fast reaction rate and high yield were obtained.

Keywords phosphonium ionic liquids; water; aldehydes; Morita-Baylis-Hillman reaction

离子液体, 作为一种新型绿色材料, 是一类熔点低于 100 °C 的熔融盐^[1]. 在 1992 年, Wilkes 等^[2]合成了第一个对水和空气都稳定的离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐, 离子液体的研究和应用引起广泛关注, 大量含有不同种类阳离子和阴离子的离子液体相继被合成^[3]. 尤其是最近 15 年, 在有机合成和绿色化学需求的刺激下, 离子液体因其热稳定性、化学稳定性、不可燃性、低蒸汽压、以及对有机、无机化合物的溶解可调控等优异特性, 在化学合成^[4]、催化^[5]、太阳能电池^[6]以及分析化学^[7]等领域不断有研究报道.

Morita-Baylis-Hillman (M-B-H) 反应(Scheme 1)是在催化剂特别是叔胺的催化下, α,β -不饱和酯、腈、酮或酰胺与亲电试剂如醛、酮等, 通过碳-碳键形成具有多官能团产物的反应^[8]. 该反应具有显著的优点, 如反应选择性好(化学的、区域的、对映和非对映的)、反应条件温和、产物具有多个能进一步转换的官能团, 并且参加反应的原料分子全部纳入产物分子中, 没有小分子副产物生成, 是一个典型的原子经济反应. 但该反应也存在明显的缺点, 反应产率低, 反应速度慢, 往往需要几天甚至几十天, 这给它的广泛应用带来很大的不便. 基于此,

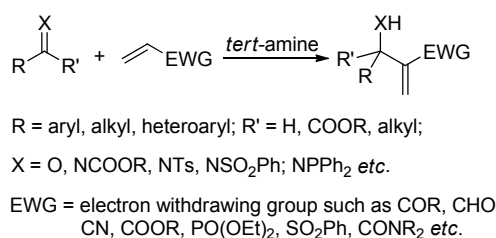
* E-mail: sanhuzhao@163.com, lwzhang@sxu.edu.cn

Received October 14, 2014; revised November 16, 2014; published online December 8, 2014.

Project supported by the Key Discipline Project of Shanxi Province Education Department (No. 20141010), the Graduates Innovation Project of Shanxi Province (No. 020352901016) and the Key Discipline Project of Xinzhou Teachers University (No. XK201304).

山西省重点学科基金(No. 20141010)、研究生创新项目(No. 020352901016)、忻州师范学院重点学科基金(No. XK201304)资助项目.

多个研究组从不同角度采用多种手段, 包括使用新催化剂、新反应介质以及物理促进方法等对 M-B-H 反应进行了多方面的探索和改进^[9]. 在 2001 年, Santos 等^[10]首次将咪唑阳离子型的室温离子液体([bmim][PF₆]和[bmim][BF₄])用于 M-B-H 反应, 在催化剂 DABCO 作用下, 丙烯酸甲酯与苯甲醛的 M-B-H 反应速率得到了显著提高, 是在乙腈中的 33.6 倍, 但产率并没有得到明显的改善. 随后 Aggarwal 等^[11]研究发现, 咪唑类离子液体在强碱条件下, C(2)位上的氢在碱性条件下容易脱去而产生碳负离子, 与反应底物形成副产物从而使 M-B-H 反应产率降低. 基于此, 寻找或合成更有利于 M-B-H 反应的离子液体, 将会是一项很有意义的工作.



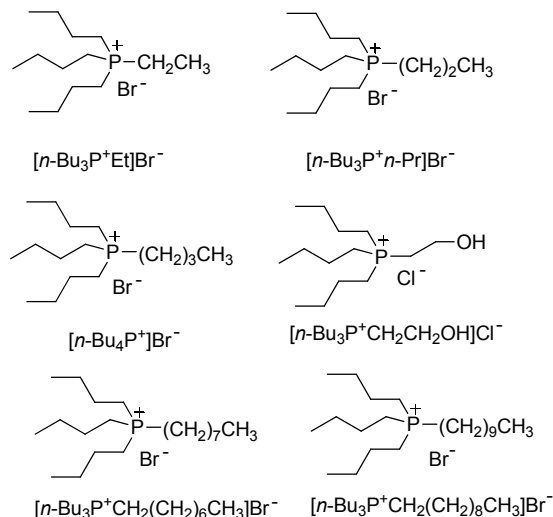
图式 1 Morita-Baylis-Hillman 反应
Scheme 1 Morita-Baylis-Hillman reactions

2004 年, Chu 等^[12]针对室温离子液体[bmim][PF₆]在 Lewis 碱, 如 DABCO 催化的 M-B-H 反应中 C(2)参与反应的缺点, 设计并合成了室温离子液体[bdmim][PF₆], 并将其用于 DABCO 催化的 M-B-H 反应中. 反应在室温下平稳进行, 同时发现该离子液体不象离子液体[bmim][PF₆]那样与反应底物发生反应, 在整个 M-B-H 反应中始终保持良好的稳定性, 甚至在丙烯酸甲酯与对氯苯甲醛的反应中重复使用 4 次, 产物产率仍能保持不变. 可见该离子液体是一种有利于 M-B-H 反应的优良介质. 在 2005 年, Wilhelm 等^[13]将咪唑环 C(2)位上的氢用苯基取代, 合成了可用于强碱体系的离子液体, 该离子液体在奎宁环催化下的 M-B-H 反应中, 非常稳定, 循环使用未见反应活性降低. 随后, 我们也发现吡啶类室温离子液体如四氟硼酸 *N*-丁基吡啶([BPy][BF₄])以及四氟硼酸 *N*-乙基吡啶([EPy][BF₄])是一类非常有利于 M-B-H 反应的理想反应介质, 以芳香醛为底物的 M-B-H 反应可以在该离子液体中平稳有效地进行, 反应速度快、产率高^[14]. 尽管在离子液体促进的 M-B-H 反应中, 有一些有价值的发现, 但与整个庞大的离子液体家族相比, 仅有为数不多的几种离子液体能用于 M-B-H 反应. 因此进一步探索和合成有利于 M-B-H 反应的离子液体以及能够促进该反应的复合溶剂体系仍然是一项非常有意义的工作. 鉴于我们对离子液体研究兴趣的继续^[15], 本文合成了一系列季磷离子液体, 并将

其用于 M-B-H 反应, 不仅考察了不同烷基链的季磷离子液体对 M-B-H 反应的促进作用, 同时还考察了水在季磷离子液体催化的 M-B-H 反应中的影响. 研究发现在 DABCO 催化下, 水与季磷离子液体组成的复合溶剂体系对 M-B-H 反应有着显著的促进作用, 不仅反应时间短, 而且反应产率高. 此研究对于开发绿色合成技术具有重要的理论价值和应用前景.

1 结果与讨论

本文参照文献合成方法^[16], 以三丁基磷和 6 种卤代烃为反应原料合成了 6 种季磷离子液体(Scheme 2), 由于三丁基磷在空气中易被氧化, 在合成离子液体过程中采用了氮气保护. 目标产品合成之后, 通过常规的核磁共振、元素分析、红外等测试手段确认了产物结构.



图式 2 季磷离子液体
Scheme 2 Phosphonium ionic liquids

随后, 以对氯苯甲醛与丙烯腈的 M-B-H 反应作为模型反应, 探究了 6 种季磷离子液体以及水、催化剂与超声波对该反应的影响, 反应结果如表 1 所示. 当以溴化乙基三丁基磷单独作反应溶剂的条件下(Table 1, Entries 1, 2), 反应 24 h 后, 有机碱 DABCO 催化的该反应, 目标产物产率达 95% (Entry 1), 而用有机碱乌洛托品催化该反应(Entry 2), 反应 30 h 后, 目标产物的收率只有 87%, 说明该反应条件下有机碱 DABCO 的催化效果优于乌洛托品. 初步的反应结果显示, 以季磷离子液体单独作为反应溶剂, M-B-H 反应产率有了很大的提高, 反应时间虽然也有一定的改善, 但并不是很满意. 自从 1994 年 Bittman 等^[17]报道水可使 M-B-H 反应速度加快以来, 先后有不少研究小组^[18]对水相或含水相中的 M-B-H 反应进行了研究, 他们发现与普通溶剂相比, 水可明显加快 M-B-H 反应速度. 基于前人的研究思想,

表 1 不同膦类离子液体对 M-B-H 反应的影响^a

Table 1 Various phosphonium ionic liquids effect on the M-B-H reaction

Entry	Ionic liquid	<i>V</i> (H ₂ O)/mL	Time/h	Isolated yield/%
1	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	0	24	95
2 ^b	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	0	30	87
3	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	0.5	3.5	96
4	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	1	3	98
5	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	3	7	97
6	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	9	9	97
7	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ <i>n</i> -Pr]Br ⁻	1	3.75	95
8	[<i>n</i> -Bu ₄ P ⁺]Br ⁻	1	4.3	96
9	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ CH ₂ CH ₂ OH]Cl ⁻	1	8	95
10	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃]Br ⁻	1	16.25	95
11	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ CH ₂ (CH ₂) ₈ CH ₃]Br ⁻	1	24	94
12 ^c	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	1	18	90
13 ^d	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	1	0.67	98
14 ^e	[<i>n</i> -Bu ₃ P ⁺ Et]Br ⁻	1	0.5	98
15	No ionic liquid	3	24	0

^a 反应条件: 对氯苯甲醛(10 mmol)、丙烯腈(20 mmol)、催化剂 DABCO (5 mmol)、离子液体 3 g, 室温反应; ^b 催化剂是乌洛托品(5 mmol); ^c 超声辅助, 超声功率 360 W, 频率 40 Hz, 温度 35 °C; ^d 催化剂 DABCO 用量是 10 mmol; ^e 催化剂 DABCO 用量是 15 mmol.

我们首先将纯水作为溶剂用于丙烯腈与对氯苯甲醛的模型反应中, 发现单独以水为反应溶剂, 反应 24 h 后, 未检测到 M-B-H 产物(Entry 15), 随后我们将水与溴化乙基三丁基膦组成复合溶剂体系, 并将其用于丙烯腈与对氯苯甲醛的 M-B-H 反应, 反应 3.5 h 后便以 96% 的产率得到目标产物(Entry 3), 这与纯离子液体溴化乙基三丁基膦为反应溶剂相比, 不仅在反应产率上略有提升(96% vs. 95%), 最重要的是反应速度大大加快(3.5 h vs 24 h). 可见水与溴化乙基三丁基膦组成的复合溶剂体系对 M-B-H 反应有优异的促进作用. 分析其原因, 可能是: (1) 离子液体本身提供了一种强极性环境, 对反应中间体有着很好地稳定化作用, 促进了反应的进行; (2) 水的加入提供了氢键, 在离子液体的极性环境中, 水作为氢键供体的能力得到了进一步的增强, 氢键的存在一方面使反应中间体烯醇化物得到更好地稳定, 另一方面增强反应物醛羰基的活泼性, 更有利于亲核试剂的进攻, 从而使反应很好地进行. 实验发现离子液体中含水量的多少, 对反应的进行有影响, 通过对含水量的进一步探索, 发现当水的质量百分含量达到 25% 时(Entry 4), 较优的反应结果(产率 98%, 时间 3 h)被得到, 随着水量的增加, 反应时间明显延长(Entries 5, 6). 通过仔细观察反应现象, 发现随着含水量的增加, 体系由原来的透明、均相变得模糊、分层. 可见过量水的加入, 会降低反应原料的溶解, 从而影响反应速率和产品收率. 为了找到更适合 M-B-H 反应的季膦离子液体, 将合成的其它五种季膦离子液体用于对氯苯甲醛与丙烯腈的 M-B-H 反应(Entries 7~11), 结果显示随着季膦离子液体烷基链的增长, 反应用时也在增多, 不过反应一定时间后(3.75~24 h), 都能以较优的产率(94%~96%)得到目标

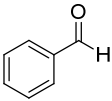
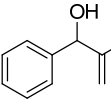
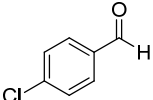
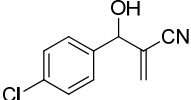
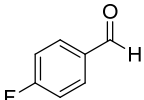
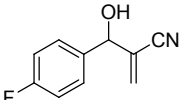
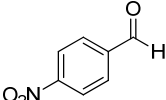
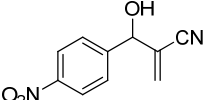
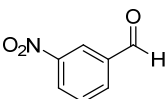
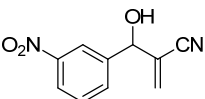
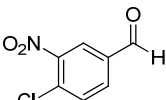
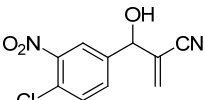
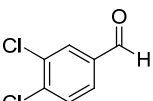
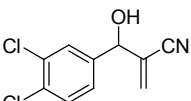
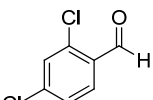
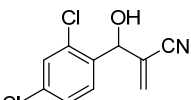
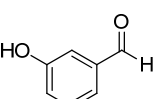
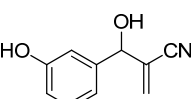
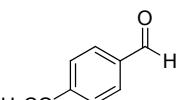
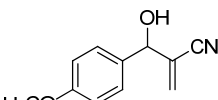
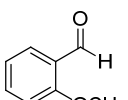
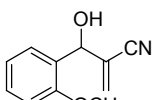
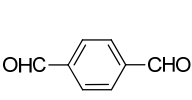
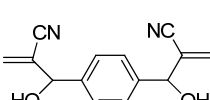
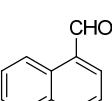
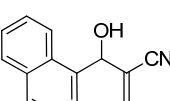
产物, 不过含羟基的功能化离子液体氯化羟乙基三丁基膦盐并没有因其氢键的作用, 显示出预想的高促进作用(Entry 9). 分析其原因可能是因为磷原子周围烷基链的空间位阻作用, 阻碍了离子液体所连羟基与醛及反应中间体烯醇化物的接近, 减弱了羟基作为氢键供体的能力, 不仅对醛没有起到活化作用, 而且对反应中间体烯醇化物也没有起到稳定化作用.

近年来, 超声波辅助的化学反应取得了一定的研究进展, 在某些化学反应中有着非凡的促进作用, 为了更全面地探究季膦离子液体催化的 M-B-H 反应, 我们将超声波用于该反应, 发现超声波对于该反应没有促进作用, 与常规反应相比, 反应速度明显减慢(Entry 12), 其原因还在进一步分析中. 随后, 我们又探究了催化剂 DABCO 用量对反应的影响, 如表 1 (Entries 13, 14) 所示, 催化剂用量的增加会缩短反应时间, 当催化剂用量增大到 15 mmol 时, 最优的反应结果被得到(产率 98%, 时间 0.5 h). 综合以上实验结果, 模型反应的最佳反应条件是: 反应物对氯苯甲醛 10 mmol、丙烯腈 20 mmol、催化剂 DABCO 15 mmol、离子液体溴化乙基三丁基膦 3 g 与水 1 mL 组成的复合体系作为溶剂、室温反应.

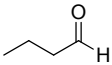
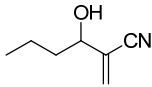
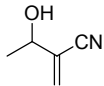
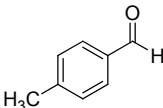
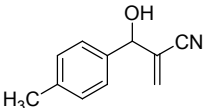
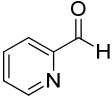
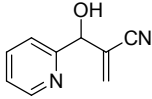
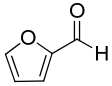
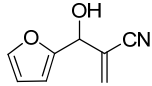
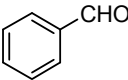
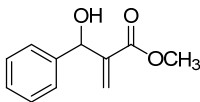
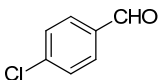
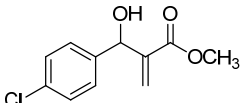
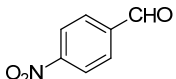
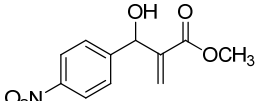
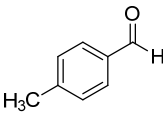
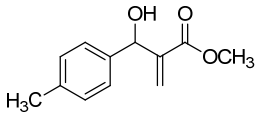
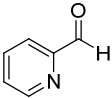
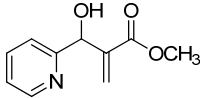
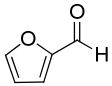
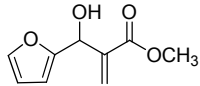
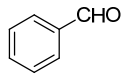
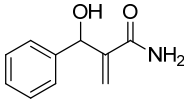
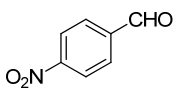
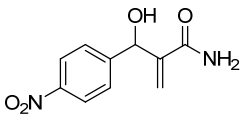
为了探索季膦离子液体溴化乙基三丁基膦与水组成的复合溶剂体系对 M-B-H 反应促进的普遍性, 各种芳香醛、杂芳香醛和脂肪醛被用于该反应, 反应结果如表 2 所示. 芳环上连有拉电子基团的芳香醛及缺电子杂芳香醛大多能在较短的时间以较高的产率完成反应, 如对硝基苯甲醛, 反应 5 min 就以 99% 的产率得到目标产物(Table 2, Entry 4), 吡啶-2-甲醛在反应 7 min 后就以 94% 的产率得到目标产物(Table 2, Entry 17); 对于芳环上连有推电子基团的醛, 如 3-羟基苯甲醛, 反应 6 h 后,

表 2 膦类离子液体与水促进的 M-B-H 反应

Table 2 Phosphonium ionic liquid / water-accelerated M-B-H reaction

Entry ^a	Aromatic aldehyde	Product	Time/h	Isolated yield/%
1			4	96
2			0.5	98
3			2.5	99
4			5 min	99
5			15 min	99
6			12 min	99
7			0.5	98
8			1.2	96
9			6	46
10			24	57
11			7.5	88
12 ^b			0.5	99
13			7	98

续表

Entry ^a	Aromatic aldehyde	Product	Time/h	Isolated yield/%
14			24	97
15			24	98
16			18	63
17			7 min	94
18			24	66
19			6	93
20			1	98
21			8 min	99
22			20	65
23			15 min	99
24			18	62
25 ^c			24	55
26 ^c			5	74

^a 反应条件: 醛(10 mmol)、活泼烯烃(丙烯腈或丙烯酸甲酯)(20 mmol)、催化剂 DABCO(15 mmol)、离子液体溴化乙基三丁基膦 3g, 水 1mL, 室温反应; ^b 丙烯腈(30 mmol); ^c 丙烯酰胺(10 mmol).

仅以46%的产率得到目标产物(Table 2, Entry 9), 即使延长反应时间到24 h, 产率几乎未发生变化. 而对于2-羟基苯甲醛和4-羟基苯甲醛, 通过薄层色谱分析, 仅有少量产物生成, 而且反应过程中产生的副产物比较多. 对于稠环芳香醛, 如1-萘醛, 反应7 h后, 以98%的产率得到目标产物. 对于杂芳香醛呋喃-2-甲醛, 反应24 h后仅以66%的产率得到目标产物. 比较有趣的是对苯二甲醛, 在以往M-B-H反应的研究中[19], 我们得到的是一个醛基反应的M-B-H产物, 而在该反应条件下, 0.5 h后就以99%的产率得到两个醛基全部反应的M-B-H产物. 对于脂肪醛, 如丁醛, 反应时明显增加, 但经过24 h的反应, 仍然以优秀的产率(97%)得到目标产物. 在以上工作的基础上, 迈克尔受体丙烯酸甲酯也被用于该优化条件下的M-B-H反应(Table 2, Entries 19~24), 经过一定时间(8 min~18 h)反应后, 以中等到优的产率(62%~99%)得到目标加成产物. 而对于迈克尔受体丙烯酰胺, 活泼的对硝基苯甲醛, 反应5 h后也能以72%的产率得到目标产物. 在所有醛的M-B-H反应中, 发现溴化乙基三丁基膦保持良好的稳定性; 对于对氯苯甲醛与丙烯腈的反应, 反应结束, 用乙醚将产物萃取后, 再投入原料和催化剂反应, 发现0.5 h后, 仍然以几乎相同的产率97%得到目标产物, 而且反应结束时的薄层色谱显示, 体系中只有产物点. 可见在有机碱存在下, 季膦盐能保持良好的化学稳定性, 不像强碱丁基锂那样将膦盐脱去溴化氢得到Wittig试剂. 为了评价溴化乙基三丁基膦与水组成的复合溶剂的可循环性, 对氯苯甲醛与丙烯腈的反应被调查, 结果显示每次反应的产率几乎都能保持在97%左右, 而且该反应被重复5次后, 复合溶剂体系仍能保持很好的促进作用及化学稳定性.

2 结论

合成了六种季膦离子液体, 并将其作为反应溶剂用于DABCO催化的M-B-H反应, 发现季膦离子液体与水组成的复合溶剂, 相对于传统有机溶剂, 在反应产率及时间都有很大的改善. 同时发现, 溴化乙基三丁基膦与水以质量比3:1组成的复合溶剂体系, 可最有效地促进反应的进行, 对于各种醛与丙烯腈、丙烯酸甲酯甚至丙烯酰胺的M-B-H反应, 大多都能以较少的反应时间、较高的产率得到目标产物; 在反应过程中, 在碱性条件下, 膦盐保持了良好的稳定性, 循环使用5次, 仍然能保持良好的促进作用及化学稳定性. 总之, 本文发展了一种有利于M-B-H反应的复合溶剂体系, 其优点是在碱性介质中稳定、反应条件温和, 不仅反应速度快而且产率高, 有望用于其它碱催化的有机反应中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所用溶剂和试剂在使用前均经过纯化和干燥处理. 超声波用KQ-400KDE高功率数控超声波清洗器, 熔点测定用WRS-1B型数字熔点仪; 红外光谱用FTIR-8400型红外光谱仪; 核磁共振谱用Bruker公司600、400 MHz核磁共振仪及DRX300核磁共振仪; 溶剂是DMSO- d_6 或CDCl₃, 内标TMS; 元素分析用德国Vario EL型元素分析仪. 三丁基膦、 α -氯乙醇为成都格雷西亚化学技术有限公司产品, 所用溴代烃、醛、丙烯腈及丙烯酸甲酯等都为国药集团化学试剂有限公司产品.

3.2 实验方法

3.2.1 溴化乙基三丁基膦的合成

在氮气保护下, 将50 mL (0.20 mol)三丁基膦加入250 mL三口圆底烧瓶中, 在磁力搅拌下, 将18 mL (0.24 mol)溴乙烷用恒压滴液漏斗滴加到反应瓶. 滴加完毕后, 缓缓升温至体系微微回流. 反应24 h后, 自然冷却反应液至室温, 有大量白色晶体析出. 向烧瓶内加入20 mL环己烷, 加热回流5 min后自然冷却, 抽滤, 将产物在室温下真空干燥, 得白色晶状产物60.00 g^[20], 产率97%. m.p. 77.8~78.2 °C; ¹H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 0.91 (t, J =6.0 Hz, 9H), 1.13 (t, J =12.0 Hz, 3H), 1.39~1.48 (m, 12H), 2.17~2.22 (m, 8H); IR (KBr) ν : 2932, 2872, 1464, 721 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₄H₃₂BrP: C 54.02, H 10.36; found C 54.14, H 10.46.

3.2.2 溴化正丙基三丁基膦的合成

合成方法同第3.2.1节, 在氮气保护下, 将50 mL (0.20 mol)三丁基膦加入250 mL三口圆底烧瓶中, 在磁力搅拌下, 将22 mL (0.24 mol)溴代正丙烷用恒压滴液漏斗滴加到反应瓶. 回流反应24 h后, 得白色晶状产物61.58 g^[21], 产率95%. m.p. 97.2~97.5 °C; ¹H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 0.92 (t, J =6.0 Hz, 9H), 1.02 (t, J =6.0 Hz, 3H), 1.39~1.53 (m, 14H), 2.15~2.20 (m, 8H); ¹³C NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz) δ : 26.77, 25.97, 20.94, 20.67, 18.68, 17.99, 16.49; IR (KBr) ν : 2936, 2870, 1463, 719 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₅H₃₄BrP: C 55.38, H 10.53; found C 55.24, H 10.56.

3.2.3 溴化正丁基三丁基膦的合成

合成方法同第3.2.1节, 在氮气保护下, 将50 mL (0.20 mol)三丁基膦加入250 mL三口圆底烧瓶中, 在磁力搅拌下, 将26 mL (0.24 mol)溴代正丁烷用恒压滴液漏斗滴加到反应瓶. 回流反应24 h后, 得白色晶状产物65.10 g^[22], 产率96%. m.p. 99.7~100.2 °C; ¹H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 0.92 (t, J =6.0 Hz, 12H), 1.38~

1.48 (m, 16H), 2.14~2.23 (m, 8H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz) δ : 26.78, 25.99, 20.87, 16.63; IR (KBr) ν : 2958, 2872, 1464, 720 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrP}$: C 56.63, H 10.69; found C 56.44, H 10.56.

3.2.4 溴化正辛基三丁基膦的合成

合成方法同第 3.2.1 节, 在氮气保护下, 将 50 mL (0.20 mol) 三丁基膦加入 250 mL 三口圆底烧瓶中, 在磁力搅拌下, 将 42 mL (0.24 mol) 溴代正辛烷用恒压滴液漏斗滴加到反应瓶。回流反应 24 h 后, 得白色晶状产物 74.30 g^[23], 产率 94%。m.p. 59.8~60.4 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 0.86 (t, $J=6.0$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J=6.0$ Hz, 9H), 1.25~1.27 (m, 8H), 1.38~1.49 (m, 16H), 2.18 (t, $J=12$ Hz, 8H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz) δ : 34.54, 33.48, 31.74, 31.44, 26.78, 26.04, 25.52, 23.78, 20.94, 20.54, 17.32, 16.64; IR (KBr) ν : 2938, 2871, 1464, 721 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{BrP}$: C 60.75, H 11.22; found C 60.74, H 11.36.

3.2.5 氯化 2-羟乙基三丁基膦的合成

合成方法同第 3.2.1 节, 在氮气保护下, 将 50 mL (0.20 mol) 三丁基膦加入 250 mL 三口圆底烧瓶中, 在磁力搅拌下, 将 16.1 mL (0.24 mol) 2-氯乙醇用恒压滴液漏斗滴加到反应瓶。回流反应 48 h 后, 得无色粘稠液体 51.40 g, 产率 90%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 0.92 (t, $J=7.3$ Hz, 9H), 1.39~1.42 (m, 6H), 1.45~1.53 (m, 6H), 2.23 (t, $J=12$ Hz, 6H), 2.43 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.60 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.78 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz) δ : 65.01, 57.53, 49.65, 26.80, 21.71, 16.76; IR (KBr) ν : 3217, 2932, 2872, 1463, 740 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{ClOP}$: C 59.45, H 11.40; found C 59.49, H 11.58.

3.2.6 溴化正癸基三丁基膦的合成

合成方法同第 3.2.1 节, 在氮气保护下, 将 50 mL (0.20 mol) 三丁基膦加入 250 mL 三口圆底烧瓶中, 在磁力搅拌下, 将 50 mL (0.24 mol) 溴代正癸烷用恒压滴液漏斗滴加到反应瓶。回流反应 24 h 后, 得无色粘稠液体 80.34 g^[23], 产率 95%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 0.86 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 0.92 (t, $J=7.2$ Hz, 9H), 1.26 (s, 12H), 1.37~1.43 (m, 8H), 1.47 (ddd, $J=10.9, 7.5, 2.6$ Hz, 8H), 2.20 (t, $J=13.8$ Hz, 8H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz) δ : 34.65, 33.47, 33.37, 32.28, 32.04, 31.51, 26.67, 26.03, 25.45, 23.93, 20.91, 20.59, 17.30, 16.63. IR (KBr) ν : 2957, 2857, 1462, 720 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{BrP}$: C 62.39, H 11.42; found C 62.41, H 11.36.

3.2.7 M-B-H 反应的一般步骤

以对氯苯甲醛与丙烯腈的反应为例: 依次将 3 g 溴

化乙基三丁基膦、1 mL 水、1.4 g (10 mmol) 对氯苯甲醛、1.3 mL (20 mmol) 丙烯腈及 1.68 g (15 mmol) DABCO 加于 50 mL 圆底烧瓶中, 常温下磁力搅拌, TLC 跟踪, 30 分钟后反应完全。反应液用乙醚萃取(15 mL $\times$ 3), 有机相用无水硫酸钠干燥, 抽滤, 浓缩后得粗产物, 粗产物用硅胶柱色谱[硅胶 200~300 目, 洗脱剂为 $V(\text{石油醚}): V(\text{乙酸乙酯})=6:1$]分离纯化得白色固体 1.9 g, 产率 98%。m.p. 74.8~75.3 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.12 (s, 1H), 5.25 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 7.31 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 137.68, 134.72, 130.40, 129.07, 127.92, 125.93, 116.77, 73.40.

3.2.8 化合物数据

2-(苯基-羟基-甲基)-丙烯腈(Table 2, Entry 1)^[14a]: 黄色油状液体, 产率 96%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.84 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 6.13 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 7.44 (s, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 135.66, 130.76, 129.56, 129.20, 128.96, 127.66, 124.56, 78.14

2-(4-氟苯基-羟基-甲基)-丙烯腈(Table 2, Entry 3)^[24]: 黄色油状液体, 产率 99%。 ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.35 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 7.22 (t, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=8.9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.9, 140.8, 133.8, 131.6, 130.4, 120.6, 118.5, 75.2

2-(4-硝基苯基-羟基-甲基)-丙烯腈(Table 2, Entry 4)^[18c]: 红棕色固体, 产率 99%。m.p. 73.5~74.0 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.42 (s, 1H), 5.45 (s, 1H), 6.09 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 7.60 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 8.22 (d, $J=8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 148.07, 146.46, 131.30, 127.51, 125.37, 123.72, 116.39, 73.17.

2-(3-硝基苯基-羟基-甲基)-丙烯腈(Table 2, Entry 5)^[24]: 淡黄色固体, 产率 99%。m.p. 65.1~65.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.55 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 6.32 (s, 1H), 6.66 (s, 1H), 7.72 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J=11.6$ Hz, 1H), 8.26 (s, 1H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 151.12, 146.76, 136.07, 135.17, 133.29, 129.83, 126.35, 124.18, 120.38, 75.24.

2-(4-氯-3-硝基苯基-羟基-甲基)-丙烯腈(Table 2, Entry 6)^[14a]: 淡黄色油状液体, 产率 99%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.00 (s, 1H), 5.20 (s, 1H), 5.92 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 7.39 (m, 2H), 7.74 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 150.3, 142.1, 134.6, 133.9, 133.5, 129.7, 127.5, 126.0, 118.6, 74.7.

2-(3,4-二氯苯基-羟基-甲基)-丙烯腈(Table 2, Entry 7)^[24]: 淡黄色油状液体, 产率 98%。 ^1H NMR (600 MHz,

DMSO- d_6) δ : 5.39 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.26 (s, 1H), 6.53 (s, 1H), 7.38 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.68 (s, 1H); ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6) δ : 145.60, 134.92, 134.50, 134.18, 133.85, 131.45, 129.89, 129.54, 120.42, 74.75.

2-(2,4-二氯苯基-羟基-甲基)-丙烯酸腈(Table 2, Entry 8)^[14a]: 白色晶状固体, 产率 96%. m.p. 73~74 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.07 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 7.28 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.55 (d, $J=8.01$, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 142.57, 137.73, 135.60, 134.09, 131.97, 131.36, 130.38, 126.7, 72.55.

2-(3-羟基苯基-羟基-甲基)-丙烯酸腈(Table 2, Entry 9)^[14a]: 无色油状液体, 产率 46%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 5.25 (s, 1H), 5.90 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 6.7 (s, 1H), 6.82 (d, $J=8.00$ Hz), 6.91 (d, $J=8.00$ Hz, 2H), 7.25 (t, $J=7.50$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 156.20, 140.82, 130.23, 128.81, 125.88, 125.01, 118.67, 116.86, 113.51, 73.97.

2-(4-甲氧基苯基-羟基-甲基)-丙烯酸腈(Table 2, Entry 10)^[14a]: 淡黄色油状液体, 产率 57%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.25 (s, 1H), 3.82 (s, 3H), 5.24 (s, 1H), 6.12 (d, $J=1.3$ Hz, 1H), 6.24 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 158.30, 134.72, 129.16, 128.65, 121.48, 117.57, 114.86, 74.89, 56.42.

2-(2-甲氧基苯基-羟基-甲基)-丙烯酸腈 (Table 2, Entry 11)^[25]: 淡黄色油状液体, 产率 88%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.58 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 5.51 (s, 1H), 5.96 (s, 1H), 5.99 (s, 1H), 6.91 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.01 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J=18.2, 8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 156.43, 129.89, 127.65, 127.32, 125.90, 121.09, 117.33, 110.96, 70.00, 55.44.

2-{[4-(2-氰基-1-羟基-烯丙基)-苯基-羟基-甲基]-丙烯酸腈(Table 2, Entry 12): 白色粉状固体, 产率 99%. m.p. 134.8~135.3 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.78 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 6.08 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 7.48 (s, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ : 141.17, 130.96, 127.46, 126.76, 117.87, 72.86; IR (KBr) ν : 3410, 3052, 2853, 2235, 1622, 1515, 1411, 1057, 956, 874, 753 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$: C 69.99, H 5.03, N 11.66; found C 69.74, H 5.37, N 11.58.

2-(1-萘基-羟基-甲基)-丙烯酸腈(Table 2, Entry 13)^[24]: 淡黄色油状液体, 产率 98%. ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.04 (s, 1H), 6.20 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 6.46 (s, 1H), 7.56 (dd, $J=19.5, 6.7$ Hz, 3H), 7.72 (d, $J=7.1$ Hz,

1H), 7.92 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J=9.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6) δ : 139.55, 136.79, 134.58, 133.39, 132.07, 131.96, 129.91, 129.56, 129.09, 128.74, 128.08, 127.01, 120.87, 73.31.

2-(1-羟基正丙基)-丙烯酸腈(Table 2, Entry 14)^[14b]: 淡黄色油状液体, 产率 97%. ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.88 (d, $J=6.0$ Hz, 3H), 1.37~1.27 (m, 2H), 1.50~1.46 (m, 2H), 4.10 (q, $J=6.0$ Hz, 1H), 5.50 (s, 1H), 6.03 (d, $J=6.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6) δ : 133.62, 130.80, 121.05, 73.86, 40.82, 21.30, 17.03.

2-(1-羟基乙基)-丙烯酸腈(Table 2, Entry 15)^[14b]: 淡黄色油状液体, 产率 98%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.32 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 5.50 (s, 1H), 5.85 (s, 1H), 6.33 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 128.7, 119.7, 117.3, 68.1, 19.6.

2-(4-甲基苯基-羟基-甲基)-丙烯酸腈(Table 2, Entry 16)^[9b]: 无色油状液体, 产率 63%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.38 (s, 3H), 3.12 (s, 1H), 5.25 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 7.18~7.23 (m, 4H).

2-(2-吡啶基-羟基-甲基)-丙烯酸腈(Table 2, Entry 17)^[9b]: 淡黄色油状液体, 产率 94%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.29 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 6.25 (s, 1H), 7.32 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.78 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 8.60 (d, $J=5.6$ Hz, 1H).

2-(2-呋喃基-羟基-甲基)-丙烯酸腈 (Table 2, Entry 18)^[9a]: 无色油状液体, 产率 66%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.48 (br s, 1H), 5.39 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 6.18 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.29 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.44 (d, $J=3.9$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J=4.0$ Hz, 1H).

2-(苯基-羟基-甲基)-丙烯酸甲酯(Table 2, Entry 19)^[18c]: 无色油状液体, 产率 93%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.10 (s, 1H), 3.67 (s, 3H), 5.45 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 7.32~7.42 (m, 5H).

2-(4-氯苯基-羟基-甲基)-丙烯酸甲酯(Table 2, Entry 20)^[18c]: 白色针状固体, 产率 98%. m.p. 44.2~44.8 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.32 (s, 1H), 3.72 (s, 3H), 5.50 (s, 1H), 5.85 (s, 1H), 6.33 (s, 1H), 7.30 (s, 4H).

2-(4-硝基苯基-羟基-甲基)-丙烯酸甲酯 (Table 2, Entry 21)^[18c]: 黄色晶状固体, 产率 99%. m.p. 71.0~71.6 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.23 (s, 1H), 3.42 (s, 3H), 5.45 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 7.37 (d, $J=6.2$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J=6.2$ Hz, 2H).

2-(4-甲基苯基-羟基-甲基)-丙烯酸甲酯 (Table 2, Entry 22)^[9a]: 白色晶状固体, 产率 65%. m.p. 39.2~

39.8 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.34 (s, 3H), 3.12 (s, 1H), 3.70 (s, 3H), 5.52 (s, 1H), 5.83 (s, 1H), 6.29 (s, 1H), 7.15~7.23 (m, 4H).

2-(2-吡啶基-羟基-甲基)-丙烯酸甲酯(Table 2, Entry 23)^[9a]: 黄色晶状固体, 产率 99%. m.p. 50.2~51.8 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.70 (s, 3H), 5.64 (s, 1H), 5.96 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 7.24 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.68 (t, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.53 (d, $J=8.0$ Hz, 1H).

2-(2-呋喃基-羟基-甲基)-丙烯酸甲酯(Table 2, Entry 24)^[9a]: 淡黄色油状液体, 产率 62%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.11 (brs, 1H), 3.78 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 5.89 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 6.34 (t, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.40 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J=4.1$ Hz, 1H).

2-(苯基-羟基-甲基)-丙酰胺(Table 2, Entry 25)^[9a]: 灰色固体, 产率 55%. m.p. 99.7~100.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.48 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 5.59 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 5.70 (d, $J=3.9$ Hz, 1H), 5.79 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 7.20~7.35 (m, 5H), 7.43 (s, 1H).

2-(4-硝基苯基-羟基-甲基)-丙酰胺(Table 2, Entry 26)^[9a]: 淡黄色油状液体, 产率 74%. m.p. 71.0~71.6 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.65 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 5.89 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.63 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 8.22 (d, $J=8.2$ Hz, 2H).

辅助材料(Supporting Information) 季磷离子液体及 Baylis-Hillman 反应产物的 NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Br-oker, G. A.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2001**, 3, 156.
- [2] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 13, 965.
- [3] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- [4] (a) Freudenmann, D.; Wolf, S.; Wolff, M.; Feldmann, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 47, 11050.
(b) Gunaratne, H. Q. N.; Langrick, C. R.; Puga, A. V.; Seddon, K. R.; Whiston, K. *Green Chem.* **2013**, 15, 1166.
(c) Zhang, C.; Shi, R.; Chen, C.; Jin, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 611 (in Chinese).
(张传越, 石若冰, 陈才元, 金传明, 有机化学, **2013**, 33, 611.)
(d) Sheng, W.; Tian, F.; Du, Y.; Wu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 835 (in Chinese).
(盛万里, 田福利, 杜玉英, 吴春雨, 有机化学, **2013**, 33, 835.)
(e) Song, Y.; Wang, X.; Huang, C.; Liang, F.; Yu, Z.; Chen, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1715 (in Chinese).
(宋彦磊, 王新承, 黄崇品, 梁凤兵, 毓志超, 陈标华, 有机化学, **2013**, 33, 1715.)
(f) Zhao, D.; Wu, Y.; Chen, T.; Dai, L.; Wang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33(08), 1791 (in Chinese).
(赵东旺, 吴悦彤, 陈婷婷, 戴立益, 王媛媛, 有机化学, **2013**, 33(08), 1791.)
(g) Song, C.; Liu, H.; Li, Y.; Ge, S.; Wang, H.; Zhu, W.; Chang, Y.; Han, C.; Li, H. *Chin. J. Chem.* **2013**, 32(5), 434.
- [5] (a) Rosen, B. A.; Salehi-Khojin, A.; Thorson, M. R.; Zhu, W.; Whipple, D. T.; Kenis, P. J. A.; Masel, R. *Science* **2011**, 334, 643.
(b) Gaucho, V.; Schmitzer, A. R. *J. Org. Chem.* **2012**, 11, 4917.
(c) Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508.
- [6] (a) Miao, Q.; Zhang, S.; Xu, H.; Zhang, P.; Li, H. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6980.
(b) Wu, W.; Zhang, X.; Hu, Y.; Jin, B.; Hua, J. *Chin. J. Chem.* **2013**, 31(3), 388.
- [7] (a) Liu, Y.-L.; Tseng, M.-C.; Chu, Y.-H. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2560.
(b) Anderson, J. L.; Armstrong, D. W.; Wei, G.-T. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2892.
(c) Kuang, M.; Zhang, Y.; Yang, P.; Lu, H. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1007 (in Chinese).
(匡敏, 张莹, 杨凡原, 陆豪杰, 化学学报, **2013**, 71, 1007.)
(d) Gao, X.; Fan, J.; Wang, X.; Zhang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1411 (in Chinese).
(高霞, 樊静, 王小龙, 张艳树, 化学学报, **2013**, 71, 1411.)
(e) Li, Y.; Qi, Li.; Shen, Y.; Zhang, H.; Ma, H. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 619 (in Chinese).
- [8] (a) Drewes, S. E.; Roos, G. H. P. *Tetrahedron* **1988**, 44, 4653.
(b) Basavaiah, D.; Rao, P. D.; Hyma, R. S. *Tetrahedron* **1996**, 52, 8001.
(c) Zhang, A. M.; Wang, W.; Lin, G. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, 21, 134 (in Chinese).
(张爱民, 王伟, 林国强, 有机化学, **2001**, 21, 134.)
(d) Cai, J. X.; Zhou, Z. H.; Tang, C. C. *Chem. Res.* **2001**, 12(2), 54 (in Chinese).
(蔡觉晓, 周正洪, 唐除痴, 化学研究, **2001**, 12(2), 54.)
(e) Basavaiah, D.; Rao, A. J.; Satyanarayana, T. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 811.
(f) Zhao, S. H.; Zhao, M. G.; Zhang, H. R.; Chen, Z. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 27, 322 (in Chinese).
(赵三虎, 赵明根, 张海容, 陈兆斌, 有机化学, **2007**, 27, 322.)
- [9] (a) Aggarwal, V. K.; Emme, I.; Fulford, S. Y. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 692.
(b) Mi, X.; Luo, S.; Xu, H.; Zhang, L.; Cheng, J.-P. *Tetrahedron* **2006**, 62, 2537.
(c) Ma, G.-N.; Jiang, J.-J.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2009**, 45, 5496.
(d) Basavaiah, D.; Reddy, B. S.; Badsara, S. S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5447.
(e) Basavaiah, D.; Veeraraghavaiah, G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 68.
- [10] Rosa, J. N.; Afonso, C. A. M.; Santos, A. G. *Tetrahedron* **2001**, 57, 4189.
- [11] Aggarwal, V. K.; Emme, I.; Mereu, A. *Chem. Commun.* **2002**, 1612.
- [12] Hsu, J.; Yen, Y.; Chu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4673.
- [13] Jurčik, V.; Wilhelm, R. *Green Chem.* **2005**, 7, 844.
- [14] (a) Zhao, S.; Bie, H.; Chen, Z. *Org. Prep. Proced. Int.* **2005**, 37, 231.
(b) Zhao, S.; Zhang, H.; Feng, L.; Chen, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 258, 251.
- [15] (a) Zhao, S.; Xu, X.; Zheng, L.; Liu, H. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, 17, 685.
(b) Zhao, S.; Wang, X.; Zhang, L. *RSC Adv.* **2013**, 3, 11691.
- [16] Bellina, F.; Chiappe, C.; Lessi, M. *Green Chem.* **2012**, 14, 148.
- [17] Byun, H. S.; Reddy, K. C.; Bittman, R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35,

- 1371.
- [18] (a) Yu, C. Z.; Liu, B.; Hu, L. Q. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5413.
(b) Luo, S.; Zhang, B.; Cheng, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7369. |
(c) Cai, J.; Zhou, Z.; Zhao, G.; Tang, C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4723.
(d) Luo, S.; Wang, P. G.; Cheng, J.-P. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 555.
(e) Yi, F. H.; Zhang, X.; Sun, H.; Chen, S. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 741 (in Chinese).
(易封萍, 张旋, 孙海洋, 陈世洪, 化学学报, **2012**, *70*, 741.)
- [19] Zhao, S.; Zhang, Q.; Duan, X.; Feng, L. *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 3289.
- [20] Johnson, C. L.; Donkor, R. E.; Nawaz, W.; Karodia, N. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7359.
- [21] Bradaric, C. J.; Downard, A.; Kennedy, C.; Robertson, A. J.; Zhou, Y. *Green Chem.* **2003**, *5*, 143
- [22] Loris, A.; Perosa, A.; Selva, M.; Tundo, P. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3953.
- [23] Sesto, R. E. D.; Corley, C.; Robertson, A.; Wilkes, J. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2536.
- [24] de Souza, R. O. M. A.; Meireles, B. A.; Aguiar, L. C. S.; Vasconcellos, M. L. A. A. *Synthesis* **2004**, 1596.
- [25] Yang, N.; Gong, H.; Tang, W.; Fan, Q.; Cai, C.; Yang, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *233*, 55.

(Zhao, X.)