苯基三氟硼酸钾催化的硅烷还原羰基化合物成醇反应

刘建辉^{*,a,b} 王星旻^a^(a) 大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116024)^(b) 大连理工大学盘锦校区石油与化学工程学院 盘锦 124221)

摘要 研究了以有机硅烷为还原剂选择性还原羰基的反应, 在 2.5 mol% $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3\text{K}$, 2.2 equiv. $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 作用下, 甲醇为溶剂, 室温下将羰基还原为醇。以中等至较高产率得到目标产物。该方法在羰基还原上表现出良好的选择性, 为羰基还原提供了一种新的方法。

关键词 羰基还原, 有机硅烷, 苯基三氟硼酸钾

Potassium Phenyltrifluoroborate-Catalyzed Reduction of Aldehydes and Ketones into Alcohol with Silanes

Liu, Jianhui^{*,a,b} Wang, Xingyang^a^(a) State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024)^(b) School of Petroleum and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin Campus, Panjin 124221)

Abstract The selective reduction of carbonyl group with organosilane as reducing agent was studied with methanol as a solvent under the action of 2.5 mol% $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3\text{K}$ and 2.2 equiv. $(\text{EtO})_3\text{SiH}$. The target products were obtained in medium to high yield. This method shows good selectivity and provides a new method for carbonyl reduction.

Keywords carbonyl reduction; organosilane; potassium phenyl trifluoroborate

醇类化合物是人们生活中常见的物质, 也是重要的化工原料, 在医药分子中也大量存在^[1]。羰基化合物的还原是醇制备的常见途径之一, 关于醛酮还原成醇的报道很多。其中, 催化转移氢化法是较为常见的还原羰基的方法, 该方法由于操作简单、反应条件温和、对底物官能团的选择性好等优点而被科学家们广泛应用于很多官能团的还原。醛酮中羰基比较活泼, 在一定条件下可以被还原, 因此通过还原醛酮中的羰基可以制备某些其它方法很难制备的醇。催化转移氢化中常见的氢供体为硼氢化钠^[2]、水合肼^[3]等, 这些氢供体通过负氢转移对羰基化合物进行还原, 但这些氢供体毒性高、选择性差。此外, 目前报道的催化转移氢化还原反应也存在许多缺点, 如经常需要使用过渡金属催化剂或使用复杂的配体, 其中很多催化剂的结构复杂且制备方法比较繁琐, 这些都不利于催化剂的实际应用。除此之外, 在众多羰基还原的报道中, 对底物的适用性比较差, 有的甚至只

适用于特定的醛酮底物。因此, 寻找一种简单廉价且适用范围广的方法制备醇类化合物具有重要意义。

近年来, 使用有机硅烷作为还原剂的研究取得了实质性进展, 并成为合成有机化学的重要还原手段, 提供了各种高效合成多功能新化合物的方法^[4]。1972 年, Ojima 和同事^[5]首次发现有机硅烷的氢转移反应, 随后大量研究相继报道, 这些研究主要围绕寻找容忍性好、选择性高的催化剂或活化剂。非金属催化剂被广泛应用。1997 年, Kobayashi 等^[6]发现四丁基氟化铵(TBAF)可以有效地促进聚甲基氢硅氧烷(PMHS)对醛酮的还原。许多贵金属也被用来与有机硅烷结合起来将羰基还原成醇。2002 年, Chandrasekhar 等^[7]发现 $\text{PMHS-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 组合在温和快速条件下的去羰基化反应, 但是 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 比较昂贵。2005 年, Nagashima 课题组^[8]将 Ru 金属催化剂分散在聚合物载体上, 以 PMHS 为还原剂在 30 °C 条件下还原羰基。反应结束后可以用适当的有机溶剂将生

* Corresponding author. E-mail: liujh@dlut.edu.cn

Received October 11, 2018; revised December 12, 2018; published online January 18, 2019.

Project supported by the State Key Laboratory of Fine Chemicals (Panjin) (No. JH2014009) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities. 精细化工国家重点实验室(盘锦)(No. JH2014009)和重点大学基础研究基金资助项目。

成物从不溶性聚合物中分离出来. 2009年, Nagashima 课题组^[9]又将 Pt 催化剂与四甲基二硅氮烷(TMDS)结合起来, 在 25~75 °C 条件下还原羰基. 2014年, Mandal 课题组^[10]合成了一种铜催化剂, 以苯硅烷为还原剂, 在室温条件下用很短的时间成功还原了羰基. 2015年, Fernandes 课题组^[11]发现了一种使用 Re 催化剂还原羰基的新方法, 使用 TMDS 为还原剂高效快速地还原羰基化合物. 然而, 高成本和高毒性阻碍了它们的实际应用. 在本研究中, 我们发现苯基三氟硼酸钾具有促进三乙氧基硅烷还原羰基的活性. 在室温和空气环境下, 将羰基还原为羟基, 以苯基三氟硼酸钾作为催化剂, 用量少, 易于获得, 并且有不错的产率. 而且, 该反应具有良好的化学选择性, 并且操作简单, 条件温和. 苯基三氟硼酸钾是首次与硅烷结合使用用于还原反应.

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

以对溴苯甲醛为模板底物、三乙氧基硅烷为还原剂、苯基三氟硼酸钾为催化剂、甲醇为反应溶剂、进行反应条件优化(表 1). 还原剂硅烷用量由 0 增加到 2.5

equiv., 当使用 2.2 equiv.时, 25 min 产率就达到 93% (表 1, Entries 1~5). 催化剂的用量为 2.5 和 5 mol%时产率均可达到 93% (表 1, Entry 5, 6), 而使用 1 mol%时, 反应时间由 25 min 增加到 35 min (表 1, Entry 7), 使用 0.5 mol%催化剂时不发生反应(表 1, Entry 8), 最终选择使用 2.5 mol%的催化剂(表 1, Entry 6). 我们对硅烷种类也进行了筛选, 当使用(MeO)₃SiH 时产率达到 93% (表 1, Entry 10). 然而使用 Et₃SiH 和 TMDS 时反应不发生(表 1, Entries 11, 12), 使用 PhSiH₃ 仅有 23%的产率(表 1, Entry 13), 使用 PMHS 只有微量产物(表 1, Entry 14). 考虑到硅烷的价格因素, 使用三乙氧基硅烷为还原剂更好. 最后我们对溶剂进行筛选, 使用 C₂H₅OH、CH₃CN 和 THF 为溶剂时只得到微量产物(表 1, Entries 15~17), 当使用 CHCl₃、1,4-dioxane 和 *n*-BuOH 为溶剂时反应不发生(表 1, Entries 18~20). 实验结果表明只有甲醇适用该反应体系, 可以得到 93%的产率(表 1, Entry 6), 可能因为苯基三氟硼酸钾在甲醇中的溶解性较好, 有利于反应中间体的形成, 促进反应进行. 根据以上反应体系, 我们对催化剂也进行了筛选, *n*-Bu₄NF 和 KBF₄ 都没有反应(表 1, Entries 22~23). 当我们使用苯基三氟硼酸钾的

表 1 反应条件优化^a
Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst (mol%)	Silane (equiv.)	Solvent	Time/min	Yield ^b /%
1	Ar-BF ₃ K (5.0)	(EtO) ₃ SiH (0)	CH ₃ OH	60	0
2	Ar-BF ₃ K (5.0)	(EtO) ₃ SiH (1.5)	CH ₃ OH	60	58
3	Ar-BF ₃ K (5.0)	(EtO) ₃ SiH (2.0)	CH ₃ OH	60	87
4	Ar-BF ₃ K (5.0)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	25	93
5	Ar-BF ₃ K (5.0)	(EtO) ₃ SiH (2.5)	CH ₃ OH	25	93
6	Ar-BF₃K (2.5)	(EtO)₃SiH (2.2)	CH₃OH	25	93
7	Ar-BF ₃ K (1.0)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	35	93
8	Ar-BF ₃ K (0.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	60	0
9	Ar-BF ₃ K (0)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	60	0
10	Ar-BF ₃ K (2.5)	(MeO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	25	93
11	Ar-BF ₃ K (2.5)	Et ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	60	0
12	Ar-BF ₃ K (2.5)	TMDS (2.2)	CH ₃ OH	60	0
13	Ar-BF ₃ K (2.5)	PhSiH ₃ (2.2)	CH ₃ OH	60	23
14	Ar-BF ₃ K (2.5)	PMHS (2.2)	CH ₃ OH	60	Trace
15	Ar-BF ₃ K (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	C ₂ H ₅ OH	150	Trace
16	Ar-BF ₃ K (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ CN	150	Trace
17	Ar-BF ₃ K (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	THF	150	Trace
18	Ar-BF ₃ K (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CHCl ₃	150	0
19	Ar-BF ₃ K (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	1,4-Dioxane	150	0
20	Ar-BF ₃ K (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	<i>n</i> -BuOH	150	0
21	<i>p</i> -COOH-Ar-BF ₃ K (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	600	78
22	<i>n</i> -Bu ₄ NF (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	600	0
23	KBF ₄ (2.5)	(EtO) ₃ SiH (2.2)	CH ₃ OH	600	0

^a Reaction conditions: Unless otherwise noted, all reactions were carried out using 1.0 equiv. of 4-bromobenzaldehyde (0.75 mmol), solvent (3 mL), r.t. in air. ^b Isolated yields (the yields of 0 and trace were based on the products spots formed on TLC).

衍生物 p -COOH-Ar-BF₃K 时, 反应 600 min 产率为 78%(表 1, Entry 21). 由于苯基三氟硼酸钾的衍生物价格都比较高, 所以苯基三氟硼酸钾成为本反应体系的首选. 基于以上实验, 最终确定最佳反应条件: 在室温空气氛围下, 2.5 mol% 的苯基三氟硼酸钾作催化剂, 2.2 equiv. 的三乙氧基硅烷作还原剂, 甲醇作溶剂, 最终得到对溴苯甲醇的产率为 93%.

1.2 底物范围扩展

在优化条件下选择不同类型的羰基化合物进行还原反应. 从表 2 可以看出, 大部分底物的还原都得到了不错的产率. 这表明苯基三氟硼酸钾是一种良好的催化剂. 苯甲醛可以良好的收率被还原成苯醇(表 2, Entry 1); 对溴取代的苯甲醛由于吸电子基溴原子的存在, 反应收率可达 93%(表 2, Entry 2); 即使醛基的邻位有两个氯原子, 产率仍可达 90%(表 2, Entry 3). 当取代基为吸

电子基团时产率较高, 例如在优化的条件下硝基(对位、间位、邻位)(表 2, Entries 4~6)表现出良好的活性. 同时, 取代硝基的位置不会影响反应的进行. 当芳环上连有两个硝基时, 产率降至 62%(表 2, Entry 7), 产率降低的原因目前还不是很明确. 含有双官能团的间硝基邻羟基苯甲醛作为底物时, 得到 62%的产率(表 2, Entry 8). 当对位有氰基时, 产率可达 90%(表 2, Entry 9). 当底物为 1,4-苯二甲醛时, 以 81%的收率得到选择性还原产物对羟甲基苯甲醇(表 2, Entry 10), 没有副产物形成.

当硅烷用量由 2.2 equiv. 增加至 4.4 equiv. 时, 两个醛基均被还原(表 2, Entry 11). 杂芳醛与 α,β -不饱和醛还原后可达到约 80%的收率(表 2, Entries 12~13), 给电子基团二苯氨基与二乙氨基, 由于增大了反应中心的电荷密度, 使反应收率明显降低(表 2, Entries 14~15), 反应速率也降低.

表 2 底物适用范围^a
Table 2 Scope of the substrates

$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH, r.t. ArBF}_3\text{K}]{(\text{EtO})_3\text{SiH}} \text{R}^1-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}^2$									
Entry	Substrate	Time	Product	Yield ^c /%	Entry	Substrate	Time	Product	Yield ^c /%
1		8 h		78	13		4 h		79
2		20 min		93	14		4 h		65
3		10 min		90	15		5 h		43
4		1 h		88	16 ^b		6 h		62
5		1 h		85	17 ^b		2 h		90
6		35 min		91	18 ^b		5 h		72

续表

Entry	Substrate	Time	Product	Yield ^c /%	Entry	Substrate	Time	Product	Yield ^c /%
7		3 h		62	19 ^b		3 h		85
8		3 h		62	20 ^b		4 h		80
9		25 min		90	21 ^b		5 h		78
10		1 h		81	22		8 h		72
11 ^b		6 h		72	23 ^b		4 h		83
12		2 h		80					

^a Reaction conditions: 1.0 equiv. of aldehyde or ketone substrate (0.75 mmol), (EtO)₃SiH (2.2 equiv.), ArBF₃K (2.5 mol%), CH₃OH (3.0 mL), in air. ^b (EtO)₃SiH (4.4 equiv.). ^c Isolated yields.

在同样条件下, 我们还对芳酮的还原进行了考察. 苯乙酮以 62% 的产率被还原成相应的二级醇(表 2, Entry 16), 当对位有吸电子硝基时, 产率可提高到 90% (表 2, Entry 17). 共轭酮、二苯酮及杂环酮可以得到 70%~80% 的收率(表 2, Entries 18~21), 不饱和醛酮反应时没有发现加成产物, 均为还原产物. 当反应物空间位阻较大时(表 2, Entry 20), 需要延长反应时间, 才能得到较高的产率.

脂肪醛酮的还原通过两例实验也得到了验证, 苯乙醛以 72% 的产率被还原为苯乙醇. 环己酮以 83% 的产率被还原为环己醇, 说明此反应体系对脂肪族醛酮同样有效(表 2, Entries 22~23).

2 结论

在空气和室温环境, 苯基三氟硼酸钾的催化下(2.5 mol%), 三乙氧基硅烷(2.2 equiv.)可在甲醇溶剂中将羰基以中等至较高的收率还原为醇. 该反应具有良好的底物普适性, 而作为催化剂的苯基三氟硼酸钾也具有性能

稳定、毒性低、相对廉价易得等优点.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

AVANCE III500 MHz 核磁共振仪用于测定 ¹H NMR 和 ¹³C NMR (TMS 为内标物). 熔点是由 X-4 数字显示显微熔点测定仪测定. 薄层色谱(TLC)分离所用 GF₂₅₄ 薄层硅胶由青岛海洋化工厂生产, 所有实验药品均为市售分析纯试剂.

3.2 实验方法

取一 25 mL 反应瓶, 向瓶中加入一磁子. 称取化合物 0.75 mmol、苯基三氟硼酸钾 2.5 mol%, 向反应瓶中加入 3 mL 甲醇, 然后取三乙氧基硅烷 2.2 equiv., 室温条件下空气氛围中反应. 通过 TLC 检测反应进程, 待反应结束后, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产品经薄层色谱法分离得到产品.

苯甲醇(**2a**): 无色液体, 产率 78%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.39~7.29 (m, 5H), 4.66~4.65 (d, *J*=

5.6 Hz, 2H), 2.25 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 140.80, 128.46, 127.53, 126.92, 65.15.

对溴苯甲醇(**2b**): 白色固体, 产率 93%. m.p.与文献值一致(文献值^[12] 76.5~77.0 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.48~7.46 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.23~7.21 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.63~4.62 (d, $J=5.8$ Hz, 2H), 2.07~2.03 (t, $J=5.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 139.70, 131.56, 128.53, 121.38, 64.46.

2,6-二氯苯甲醇(**2c**): 白色固体, 产率 90%. m.p.与文献值一致(文献值^[13] 97~98.5 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.30 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.18~7.13 (m, 1H), 4.96~4.93 (d, $J=5.9$ Hz, 2H), 2.34~2.31 (t, $J=6.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 135.89, 135.58, 129.72, 128.38, 60.05.

对硝基苯甲醇(**2d**): 白色固体, 产率 88%. m.p.与文献值一致(文献值^[14] 97~98.5 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.20~8.18 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.53~7.51 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 4.83~4.82 (d, $J=4.2$ Hz, 2H), 2.21 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 148.18, 147.19, 126.95, 123.67, 63.93.

间硝基苯甲醇(**2e**): 无色液体, 产率 85%; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (s, 1H), 8.12~8.14 (m, 1H), 7.69~7.68 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.53~7.50 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.81 (s, 2H), 2.31 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 148.31, 142.83, 132.60, 129.39, 122.41, 121.42, 63.87.

邻硝基苯甲醇(**2f**): 白色固体, 产率 91%. m.p.与文献值一致(文献值^[15] 70~72 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.10~8.09 (dd, $J=8.2, 1.1$ Hz, 1H), 7.73~7.69 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.67~7.66 (td, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.49~7.46 (m, 1H), 4.98~4.96 (d, $J=5.9$ Hz, 2H), 2.64~4.61 (t, $J=6.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 147.60, 136.74, 134.11, 129.93, 128.47, 124.98, 62.51.

2,4-二硝基苯甲醇(**2g**): 白色固体, 产率 81%. m.p.与文献值一致(文献值^[16] 115.5~116.0 °C); ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.75~8.74 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 8.59~8.57 (dd, $J=8.6, 2.4$ Hz, 1H), 8.12~8.10 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 5.87~5.86 (t, $J=5.5$ Hz, 1H), 4.93~4.92 (d, $J=5.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 146.51, 146.33, 145.76, 129.85, 127.87, 119.77, 60.01.

2-羟基-5-硝基苯甲醇(**2h**): 黄色固体, 产率 63%. m.p. 124~126 °C (文献值^[17] 129 °C); ^1H NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.97 (s, 1H), 8.21~8.20 (d, $J=2.9$ Hz, 1H), 7.99~7.97 (dd, $J=8.9, 2.9$ Hz, 1H),

6.93~6.91 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 5.29 (s, 1H), 4.51 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.41, 139.66, 130.23, 123.80, 122.66, 114.54, 57.

4-硝基苯甲醇(**2i**): 白色固体, 产率 90%. m.p.与文献值一致(文献值^[18] 41~42 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.61~7.59 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.46~7.44 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.74 (s, 2H), 2.63 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 146.36, 132.17, 126.91, 118.80, 110.77, 63.94.

对羟基苯甲醛(**2j**): 白色固体, 产率 81%. m.p.与文献值一致(文献值^[19] 41.5~42 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 9.91 (s, 1H), 7.80~7.88 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.47~7.46 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.73 (s, 2H), 3.16 (s, 1H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 192.26, 148.01, 135.31, 129.88, 126.82, 64.18.

对苯二甲醇(**2k**): 白色固体, 产率 72%. m.p. 114~115 °C (文献值^[20] 117.5~118.5 °C); ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.26 (s, 4H), 5.13~5.11 (t, $J=5.7$ Hz, 3H), 4.48~4.47 (d, $J=5.7$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 141.31, 126.67, 63.22.

吡啶-2-甲醇(**2l**): 黄色油状液体, 产率 80%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.55~8.54 (d, $J=4.7$ Hz, 1H), 7.70~7.68 (td, $J=7.7, 1.7$ Hz, 1H), 7.67~7.29 (m, 1H), 7.201~7.19 (dd, $J=7.1, 5.2$ Hz, 1H), 4.76 (s, 2H), 4.24 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 159.19, 148.47, 136.67, 122.27, 120.55, 64.17.

肉桂醇(**2m**): 淡黄色油状液体, 产率 79%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~7.30 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.28~7.27 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.23~7.20 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.58~7.55 (d, $J=15.9$ Hz, 1H), 6.34~6.29 (dt, $J=15.9, 5.7$ Hz, 1H), 4.27~4.26 (d, $J=5.4$ Hz, 2H), 2.44 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 136.59, 130.85, 128.47, 128.43, 127.53, 126.35, 63.39.

4-二苯胺基苯甲醇(**2n**): 白色固体, 产率 65%. m.p.与文献值一致(文献值^[21] 106~107 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.15~7.13 (td, $J=7.5, 3.6$ Hz, 6H), 7.00~6.97 (m, 6H), 6.99~6.97 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 4.53 (s, 2H), 1.72 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 147.69, 147.41, 134.94, 129.19, 128.22, 124.16, 123.98, 122.75, 65.00.

对二乙胺基苯甲醇(**2o**): 无色液体, 产率 43%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.23~7.22 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.69~6.68 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 4.54 (s, 2H), 3.39~3.36 (q, $J=7.1$ Hz, 4H), 1.82 (s, 1H), 1.19~1.16 (t, $J=7.1$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 147.40,

128.87, 127.62, 117.73, 65.23, 44.32, 12.45.

1-(苯基)乙醇(**2p**): 无色液体, 产率 63%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.22 (m, 5H), 4.84~4.80 (q, $J=6.4$ Hz, 1H), 2.4 (s, 1H), 1.45~1.43 (d, $J=6.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 145.75, 128.35, 127.29, 125.31, 70.18, 25.03.

1-(4-硝基苯基)乙醇(**2q**): 白色固体, 产率 90%, m.p.与文献值一致(文献值^[16] 30~32 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.21~8.19 (m, 2H), 7.55~7.53 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 5.04~5.00 (q, $J=6.5$ Hz, 1H), 2.05~2.04 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 1.53~1.51 (d, $J=6.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 153.01, 147.18, 126.10, 123.75, 69.50, 25.51.

安息香(**2r**): 白色固体, 产率 71%. m.p.与文献值一致(文献值^[22] 137 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.92~7.90 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.52~7.49 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.40~7.46 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.34~7.31 (p, $J=7.8$, 7.2 Hz, 4H), 7.25~7.24 (m, 1H), 5.98~5.56 (d, $J=5.9$ Hz, 1H), 4.58~4.56 (d, $J=6.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 198.89, 138.94, 133.85, 133.43, 129.09, 129.07, 128.63, 128.52, 127.72, 76.16.

3,3-二苯丙基-2-丙烯-1-醇(**2s**): 白色固体, 产率 85%. m.p.与文献值一致(文献值^[23] 56~57 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~7.18 (m, 10H), 6.62 (dd, $J=15.8$, 1.2 Hz, 1H), 6.33 (dd, $J=15.8$, 6.5 Hz, 1H), 5.30 (dd, $J=6.7$, 2.8 Hz, 1H), 2.50~2.34 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 142.70, 136.45, 131.46, 130.40, 128.51, 128.48, 127.67, 126.54, 126.28, 74.96.

4-硝基二苯甲醇(**2t**): 白色固体, 产率 64%. m.p. 81~83 °C(文献值^[24] 76~78 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.12~8.10 (m, 2H), 7.52~7.50 (m, 2H), 7.34~7.27 (m, 5H), 5.84 (s, 1H), 2.98 (bs, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 150.94, 147.07, 142.71, 128.92, 128.35, 127.09, 126.72, 123.66, 75.45.

(*R*)-2-(1-羟乙基)吡啶(**2u**): 无色液体, 产率 80%; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.43 (d, $J=4.7$ Hz, 1H), 7.62~7.61 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.12~7.10 (m, 1H), 4.87~4.83 (q, $J=6.5$ Hz, 1H), 4.48 (br. s, 1H), 1.45~1.44 (d, $J=6.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 163.58, 148.04, 136.85, 122.14, 119.76, 68.17, 24.14.

苯乙醇(**2v**): 无色液体, 产率 72%; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.23~7.20 (m, 2H), 7.15~7.12 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 3.75~3.72 (t, $J=6.7$ Hz, 2H), 2.77~2.74 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 1.74 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ :

138.58, 129.07, 128.59, 126.47, 63.66, 39.22.

环己醇(**2w**): 无色液体, 产率 83%; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.59~3.53 (dp, $J=8.7$, 4.2 Hz, 1H), 2.40~2.38 (m, 1H), 1.86~1.84 (m, 2H), 1.72~1.70 (m, 2H), 1.53~1.13 (m, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 70.16, 35.46, 25.45, 24.17.

辅助材料(Supporting Information) 目标产物 ^1H NMR 和 ^{13}C 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] Carey, J.-S.; Laffan, D.; Mike, C. T.; Williams, T. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2337.
- [2] Jagdale, A.-R.; Paraskar, A.-S.; Sudalai, A. *Synthesis*, **2009**, 660.
- [3] Wei, W.; Dai, X.-J.; Wang, H.; Li, C.-C.; Li, C.-J. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8193.
- [4] (a) Peng, D.-J.; Zhang, Y.-L.; Du, X.-Y.; Zhang, D.; Leng, X.-B.; Walter, M.-D.; Huang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19154.
(b) Huckaba, A.-J.; Keith Hollis, T.; Reilly, S.-W. *Organometallics* **2013**, *32*, 6248.
(c) Bornschein, C.; Werkmeister, S.; Junge, K.; Beller, M. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2061.
(d) Das, S.; Li, Y.-H.; Junge, K.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10742.
(e) Enthaler, S.; Schröder, K.; Inoue, S.; Eckhardt, B.; Junge, K.; Beller, M.; Driess, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *25*, 4893.
- [5] (a) Ojima, I.; Nihonyanagi, M.; Nagai, Y.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, *27*, 938.
(b) Ojima, I.; Kogure, T.; Nihonyanagi, M.; Nagai, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3506.
- [6] Kobayashi, Y.; Takahisa, E.; Nakano, M.; Watatani, K. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1627.
- [7] Srivari, C.; Reddy, C. R.; Babu, B. N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9080.
- [8] Motoyama, Y.; Mitsui, K.; Ishida, T.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13150.
- [9] Hanada, S.; Tsutsumi, E.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15032.
- [10] Roy, S. R.; Sau, S. C.; Mandal, S.-K. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9150.
- [11] Bernando, J.-R.; Florindo, P. R.; Wolff, M.; Machura, B.; Fernandes, A.-C. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 414.
- [12] Kochi, J.-K.; Hammond, G.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3443.
- [13] Castle, R.-N.; Riebsomer, J.-L. *J. Org. Chem.* **1955**, *21*, 142.
- [14] Praill, P. F. G. *J. Chem. Soc.* **1957**, 3162.
- [15] Naimi-Jama, M. R.; Mokhtari, J.; Dekamin, M.-G.; Kaupp, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 3567.
- [16] Williams, G.; Clark, D. J. *J. Chem. Soc.* **1956**, 1304.
- [17] Meier, C.; Clercq, E. D.; Balzarini, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 837.
- [18] Ashley, J. N.; Barber, H. J.; Ewins, A. J.; Newbery, G.; Self, A. D. *H. J. Chem. Soc.*, **1942**, 103.
- [19] Errede, L. A.; Hopwood Jr, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6507.
- [20] Rhoad, M.-J.; Flory, P.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2216.
- [21] Tian, H.-N.; Yang, X. H.; Chen, R.-K.; Zhang, R.; Hagfeldt, A.; Sun, L.-C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023.
- [22] Chan, F.-L. *Anal. Chirn. Acta* **1967**, *37*, 391.
- [23] Kumari, P.; Shive, M. P.; Chauhan, S. *Chem. Commun.* **2009**, *20*, 6397.
- [24] Stewart, B.-B.; Smith, H.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5457.

(Li, L.; Fan, Y.)