

氯化镁催化醛、酮及亚胺的化学选择性还原

张苗苗[†] 陈 荣[†] 焦红梅 马豪杰
韩 波* 张玉琦 王记江

(延安大学化学与化工学院 新能源新材料重点实验室 陕西省化学反应工程重点实验室 陕西延安 716000)

摘要 发展了一种操作简便、廉价实用的镁催化体系,用于醛、酮及 α,β -不饱和醛/酮的选择性还原,制备了一系列醇类化合物。以温和的 HBpin 为还原剂,在没有酸或碱作为水解试剂的前提下,高选择性地还原羰基,体系中检测到硼酸酯副产物。对碘、溴、氯、氟、硝基、三氟甲基、氨基、炔基和酰胺等官能团具有良好的兼容性,在温和的条件下, $\text{MgCl}_2/\text{HBpin}$ 催化体系不仅对羰基具有较高的催化活性,对亚胺类底物具有高效的催化效果。

关键词 碱土金属; 镁; 羰基; 亚胺; 还原

MgCl₂-Catalyzed Chemoselective Reduction of Aldehydes, Ketones and IminesZhang, Miaomiao[†] Chen, Rong[†] Jiao, Hongmei Ma, Haojie
Han, Bo* Zhang, Yuqi Wang, Jijiang

(Laboratory of New Energy & New Function Materials, Shaanxi Key Laboratory of Chemical and Reaction Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000)

Abstract An operationally convenient Mg-catalyzed synthesis of alcohols by the reduction of aldehydes, ketones and α,β -unsaturated aldehydes/ketones is reported. It is a rare example of using mild and sustainable HBpin as a reductant for catalytic reduction of carbonyl compounds in the absence of acid or base as hydrolysis reagent. The reaction is up-scalable, and proceeds in high selectivity without the formation of boronate ester by-products, and tolerates sensitive functionalities such as iodine, bromine, chlorine, fluoride, nitro, trifluoromethyl, aminomethyl, alkynyl, and amide. The $\text{MgCl}_2/\text{HBpin}$ combination has been also proved to be chemoselective for the C=N reduction of imine analogs.

Keywords alkaline-earth metals; magnesium; carbonyl; imine; reduction

选择性还原反应广泛地应用于医药分子构建及化工原料合成等领域,是现代有机合成化学中最强有力的工具之一^[1]。醇类化合物是合成天然产物、药物、农药及功能材料的化学中间体,也常被作为有机合成反应中的助剂和配体^[2]。羰基类化合物的还原一直是研究的热点,以醛和酮为原料,直接还原羰基是制备醇类化合物最常见的策略之一^[3]。传统的方法是使用过量的金属氢化物,如 NaBH_4 , LiAlH_4 和路易斯酸等^[4-5]。除此之外,以一定压力的氢气为氢源,过渡金属催化醛及酮的氢化反

应被陆续报道。然而加氢反应所需的特殊设备无疑降低实验的可操作性^[6]。近年来,频哪醇硼烷(HBpin)作为一种温和且高效的羰基还原剂,引起了研究者极大的兴趣^[7-8]。金属催化极性羰基的硼氢化反应来制备一级醇或二级醇类化合物已经逐渐成熟,然而此类反应后续必须使用一些特殊的试剂来进行水解,如 HCl ^[9], NaOH ^[10], H_2O_2 ^[11]及 SiO_2 ^[12],否则反应仅停留到羰基与 HBpin 的加成产物硼酸酯。因此,发展一种成本低廉、处理简单的方法用于醛、酮的还原来构建醇类化合物具有重要的

* Corresponding author. E-mail: bhan@yau.edu.cn

Received August 30, 2022; revised October 18, 2022; published online December 7, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22061041), the Open Sharing Platform for Scientific and Technological Resources of Shaanxi Province (No. 2021PT-004), the Doctoral Research Foundation of Yan'an University (No. YDBK2019-60), the Research Program of Yan'an University (No. YDY2020-61) and the Shaanxi Province Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (No. S202210719055).

国家自然科学基金(No. 22061041)、陕西省科技资源开放共享平台(No. 2021PT-004)、延安大学博士科研启动经费(No. YDBK2019-60)、延安大学科研项目(No. YDY2020-61)和陕西省大学生创新创业训练计划(No. S202210719055)资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

意义。

以地球储量丰富的碱土金属代替过渡金属来实现有机合成中化学键的转化,符合可持续发展化学的要求,近年来受到广泛关注^[13-15]。在所有碱土金属中,镁是最早、最广泛地被应用于有机合成中的^[16]。有机镁试剂用于催化含硼化合物与酯类、酮类、胺类、吡啶类、亚胺类、腈类和酰胺类的硼氢化加成反应^[17],而将镁用于醛酮的还原反应报道寥寥无几。2019年,Rueping课题组^[18]报道了 $\text{MgBu}_2(\text{II})$ 催化芳香醛及不饱和醛酮的不对称氢化,以较高的收率构建了一系列手性仲醇产物,该体系里需要加入 0.2 equiv. 的 LiCl 为添加物,后续需要 MeOH 为水解试剂,水解时间 30 min 以上。此外,该课题组利用 $\text{MgBu}_2/\text{HBpin}$ 在甲醇溶液中实现不饱和酮类化合物的化学选择性还原,与之前文献相比,不需要添加物 LiCl ,然而由于 MgBu_2 的存在,使得体系的兼容性受到极大的限制,一些功能性官能团不能保留^[19]。因此,开发一种简单高效、具有良好官能团兼容性的镁催化体系来实现羰基的还原,具有重要的研究意义。

本研究以极为廉价的 MgCl_2 为催化剂,空气中稳定的 HBpin 为还原剂,实现醛、酮和 α,β -不饱和醛/酮的化学选择性还原,合成了一系列一级醇和二级醇,无需特殊的试剂进行水解,没有检测到硼酸酯副产物,此外, $\text{MgCl}_2/\text{HBpin}$ 体系对亚胺展示了较高的催化活性。

1 结果与讨论

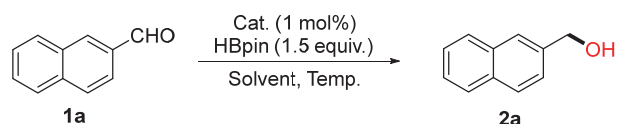
选择 0.2 mmol 的 2-萘醛(**1a**)为标准底物, 1.5 equiv. 的 HBpin 为还原剂,四氢呋喃为溶剂,设置反应温度为 45 °C,反应 24 h,来筛选不同的催化剂对还原反应的影响。通过实验结果,发现以碱土金属单质镁作为催化剂时,所得到的还原产物为 2-萘甲醇,收率为 92%(表 1, Entry 1),并未检测到 HBpin 与羰基化合物的加成产物硼酸酯,在没有水解试剂的前体下,一步得到醇类化合物。而其它金属单质 Cu 、 Al 及非金属单质为催化剂前体时,均不太理想。当以更廉价的 50 mol% 的 MgCl_2 (表 1, Entry 3)为催化剂时,以 93% 的收率得到还原产物,在相同条件下,用 1.5 equiv. 的 PhSiH_3 代替 HBpin 时,并没有检测到还原产物(表 1, Entry 4)。而 MgSO_4 存在下,还原产物仅有 52% 的收率(表 1, Entry 2)。接下来,对镁盐的用量进行筛选,降低反应用量并未影响实验结果(表 1, Entries 5~7),最终确定催化剂的最佳用量为 1 mol%(表 1, Entry 7)。

为了使反应条件更加温和,尝试反应温度为 25 °C,反应时间为 1 h,发现还原产物的收率并没有明显下降,分离收率为 87%(表 1, Entry 8)。另外,考察不同溶剂对反应的影响(表 1, Entries 9~14),如甲苯、1,4-二氧六环、

乙醇、乙腈、二氯甲烷和乙酸乙酯中,当以乙醇为溶剂时,效果最佳,还原产物的收率为 92%。我们猜测乙醇可能会有利于氧硼键的断裂,促进了硼酸酯的水解。最后筛选了 HBpin 的用量,当使用 1.0 equiv. 的 HBpin 为还原剂时,通过薄层色谱(TLC)跟踪反应,发现原料出现剩余,还原产物的收率仅为 76%。鉴于此,最终确定最佳优化条件为 1 mol% 的 MgCl_2 为催化剂, 1.5 equiv. 的 HBpin 为还原剂,乙醇为反应介质,室温下反应 1 个 h,以较高的收率得到目标还原产物。在最佳条件下,往反应体系中加入 100 equiv. 的汞单质,发现汞的加入对反应并没有产生明显的影响,根据文献报道,该催化体系极有可能是均相的^[20]。

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions



Entry	Catalyst (mol%)	Solvent	Temp./°C	Time/h	Yield/%
1	Mg (100)	THF	45	24	92
2	MgSO_4 (100)	THF	45	24	52
3	MgCl_2 (50)	THF	45	24	93
4 ^b	MgCl_2 (50)	THF	45	24	Nd ^c
5	MgCl_2 (10)	THF	45	24	93
6	MgCl_2 (5)	THF	45	24	95
7	MgCl_2 (1)	THF	45	24	93
8	MgCl_2 (1)	THF	r.t.	1	87
9	MgCl_2 (1)	Toluene	r.t.	1	87
10	MgCl_2 (1)	Dioxane	r.t.	1	53
11	MgCl_2 (1)	EtOH	r.t.	1	92 (90) ^d
12	MgCl_2 (1)	CH_3CN	r.t.	1	69
13	MgCl_2 (1)	CH_2Cl_2	r.t.	1	Nd
14	MgCl_2 (1)	EtOAc	r.t.	1	78
15	MgCl_2 (1)	EtOH	r.t.	1	76 ^e
16	No	EtOH	r.t.	1	0

^a Conditions: **1a** (0.2 mmol), metal salt (0.002 mmol, 1 mol%), HBpin (1.5 equiv.), THF (2.0 mL), r.t., 1 h. Isolated yield. ^b 1.5 equiv. PhSiH_3 instead of HBpin . ^c Not detected. ^d $\text{Hg}(0)$ (100 equiv.) was added. ^e HBpin (1.0 equiv.).

在确定最佳反应条件的基础上,对醛类化合物的底物适用性进行了考察,如表 2 所示, 6-甲氧基-2-萘醛为底物时,目标产物的收率达到 90% (**2b**),令我们高兴的是,当苯甲醛底物中含有卤素时,如 F, Cl, Br, I, 反应也可以顺利进行,未发生脱卤反应获得中等至良好的产物收率(**2c**~**2f**, 71%~80%)。除此之外,考察了两个代表性的给电子取代基对反应的影响,如二甲氨基和甲基,以适中的收率获得目标产物(**2g**~**2h**, 71%~75%)。令人欣喜的是,当底物存在炔基、双键、酰胺基等官能团时,体系高选择性的还原羰基,而不影响炔基和酰胺基(**2i**~**2j**, **2w**)。当苯甲醛的邻位及间位带有吸电子基硝基

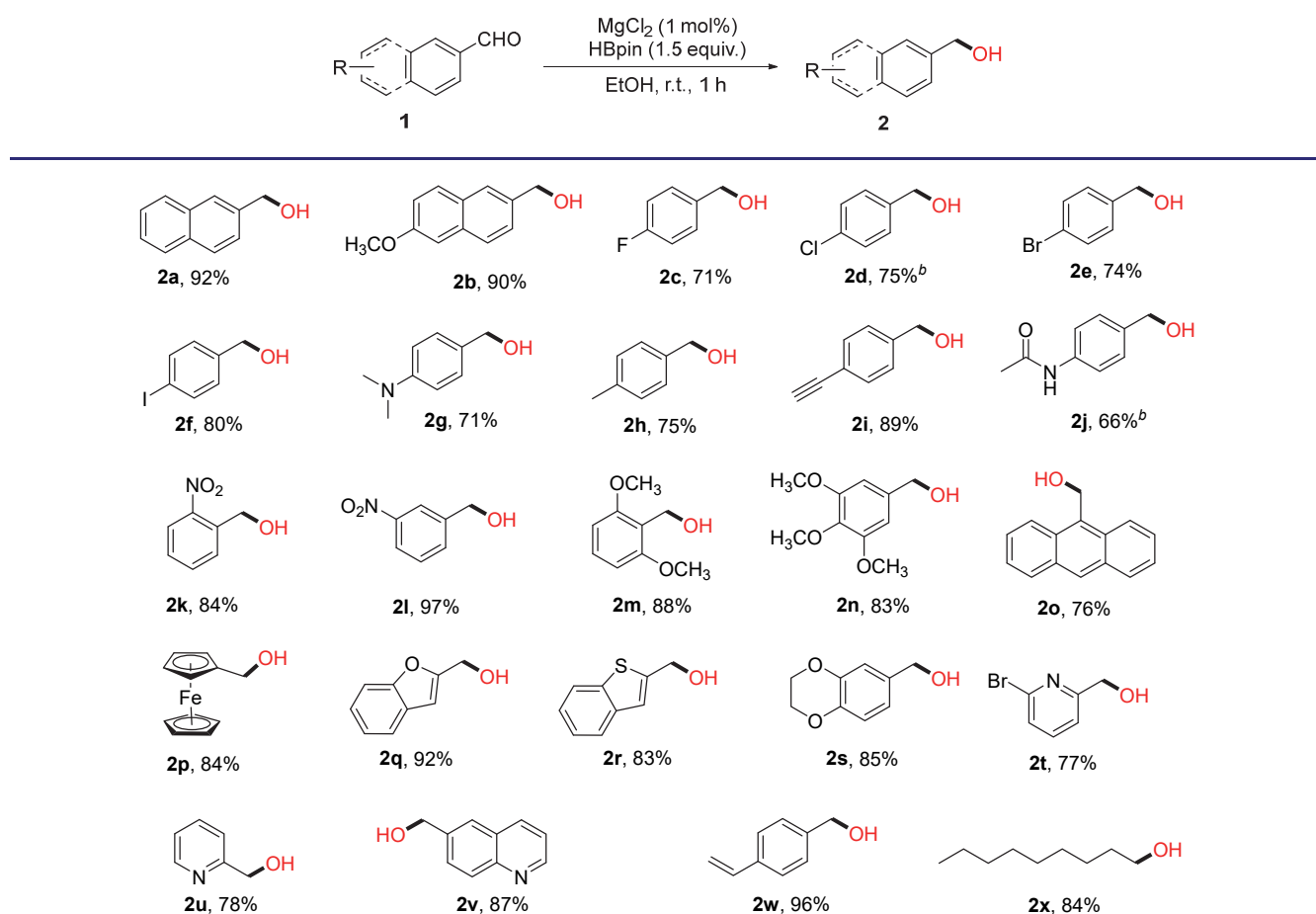
时, 反应不受影响, 目标产物收率分别为 84% 和 97% (**2k**~**2l**), 反应情况要好于给电子基, 我们推测由于吸电子的存在, 增加了羰基碳的正电性, 更有利于硼化物对羰基的加成. 具有稠环芳烃骨架的 9-蒽醛进行实验探究, 产物收率略微降低(**2o**), 特殊的二茂铁甲醛为底物时, 同样获得了适中的产物收率 84% (**2p**). 为了探究更为广泛的底物适用性, 又探究了催化体系对杂原子的兼容性, 尝试了呋喃、噻吩及吡啶等杂环, 结果表明体系内并未发生催化剂中毒现象, 且获得了适中的目标产物(**2r**~**2v**, 77%~87%). 脂肪族代表性化合物正壬醛为底物时, 还原产率为 70% (**2x**).

与醛类化合物相比, 基于酮的硼氢化反应报道并不多. 因此, 在上述工作基础上, 我们进一步拓展了酮类底物的还原. 如表 3 所示. 由于空间因素, 酮类化合物的还原条件普遍要苛刻于醛类化合物, 我们分别提高反应温度至 60 °C 延长反应时间, 可以获得中等至优异的收率(**4a**~**4c**, 60%~87%). 当底物为杂环类酮, 反应体系也能够很好的兼容(**4d**, 72%). 另外, 类似于脂肪族酮

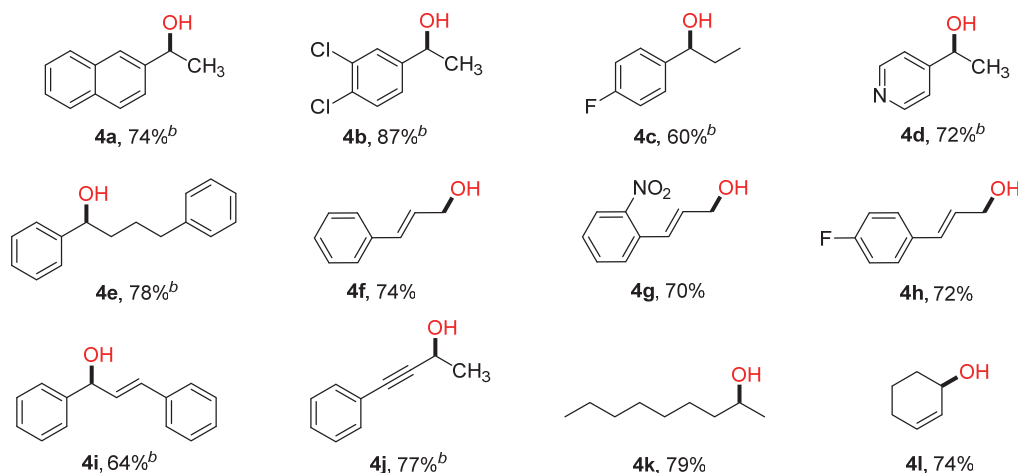
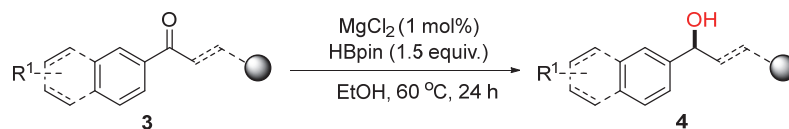
化合物为底物时, 还原产物的收率为 78% (**4e**). 在温和条件下, 该体系对肉桂醛化合物有较高的化学选择性, 可以只还原羰基而保留双键(**4f**~**4h**). 查尔酮的羰基还原产物在本体系下也可以获得 64% 的收率(**4i**), 只检测极少量的双键还原产物. 当还原底物中含有炔键时(**4j**), **Mg/HBpin** 体系也可以只还原羰基而将三键保留, 说明我们所建立的反应体系具有较为广泛的底物适用性, 为醇类化合物的构建提供了一种新思路和方法. 另外, 还尝试了两个脂肪族底物, 2-壬酮和 2-环己烯-1-酮均可以顺利反应(**4k**, **4l**).

受到上述工作的鼓舞, 又拓展了亚胺的底物的还原. 如表 4 所示, 该体系对 C=N 双键的还原也是有一定的催化活性, 在温和条件下, 以化合物 **5a** 为标准底物, 欣喜地发现获得了 88% 的收率(**6a**), 同时考察了电子效应对目标产物的影响. 在本体系中供电子取代基如 CH₃, OCH₃ 可以使反应进行的更加完全, 可以收获较高的产物收率(**6b**~**6c**, **6f**, 82%~95%), 当底物中含有卤素时完全可以兼容, 目标产物的收率为 89% (**6d**). 当含

表 2 镁催化醛的还原的底物拓展^a
Table 2 Scope for the Mg-catalyzed reduction of aldehydes



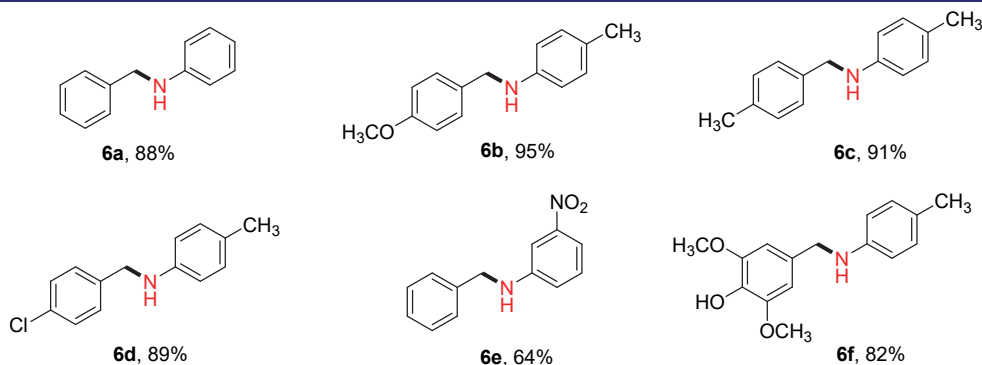
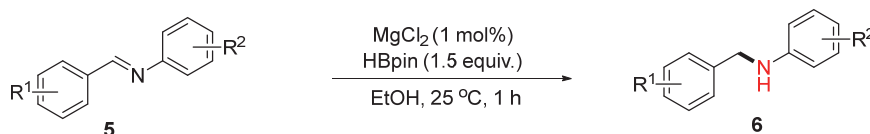
^a Reactions were performed with substrate **1** (0.2 mmol), HBpin (1.5 equiv.), in EtOH (2 mL) at 25 °C for 1 h, isolated yield. ^b 45 °C for 24 h.

表 3 镁催化酮及不饱和醛酮的还原的底物拓展^aTable 3 Scope for the Mg-catalyzed reduction of ketones and α,β -unsaturated aldehyde/ketones

^a Reactions were performed with substrate **3** (0.2 mmol), HBpin (1.5 equiv.), in EtOH (2 mL) at 25 °C for 1 h, isolated yield. ^b 60 °C for 24 h.

表 4 镁催化亚胺的还原的底物拓展^a

Table 4 Substrate scope of Mg-catalyzed reduction of imines

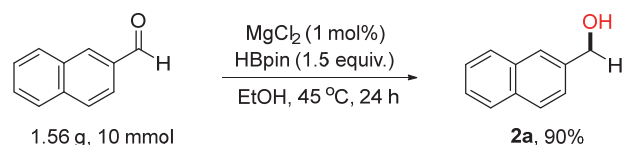


^a All reactions were performed with substrate **5** (0.2 mmol), MgCl₂ (1 mol%), HBpin (1.5 equiv.) in EtOH (2 mL) at 25 °C for 1 h. Isolated yield.

有 NO₂ 取代基的化合物, 对其目标产物收率的影响是较为明显的(**6e**, 64%), 与氮原子相连的苯环带有吸电子基时, 在一定程度上影响底物亚胺的稳定性, 容易水解, 因此产率较低。

为了进一步评估该反应的潜在应用价值, 在标准条件下, 选择 2-萘醛为标准底物, 将底物量放大 50 倍, 尝试克级反应。如 Scheme 1 所示, 1.5 equiv. 的 HBpin 为还原剂, 将温度设为 45 °C, 反应时间延长到 24 h, 羰基还原产物 **2a** 的分离产率高达 90%, 相比较催化量的标准

反应, 产率并没有明显的下降, 由此可见这个镁催化体系不会因为一定程度的放大而影响反应效果, 具有很好的工业化应用的可能性。



图式 1 还原底物 **1a** 的克级反应
Scheme 1 Gram-scale reduction of **1a**

为了更好地探讨反应机理, 在标准条件下分别测定不同时间所对应的目标化合物 **2a** 的产率, 如图 1a 所示. 该反应的速率非常快, 反应 5 min, 还原产物的产率就达到 26%, 0.5 h 就可达到 83%, 后续的时间内产物收率增加缓慢, 1 h 后反应趋于平稳. 整个反应变化的趋势符合均相催化过程的基本特征.

另外, 分别研究底物 2-萘醛、催化剂及还原剂的动力学, 想确定反应初始阶段的影响因素, 以四氢呋喃为溶剂时, 反应较慢, 更好反映出初始阶段的情况. 因此, 选择四氢呋喃代替乙醇为溶剂, 结果表明, 目标化合物 **2a** 的反应速率与底物的浓度呈一级动力学关系(图 1b). 目标化合物 **2a** 的反应速率与催化剂的浓度及 HBpin 的浓度呈一级动力学关系(图 1c, 1d). 可见, 反应底物、催化剂及还原剂都是决速步骤的主要因素.

接下来, 尝试了氘代控制实验, 以 2-萘醛为标准底物, 用 1.5 equiv. 的 DBpin 代替 HBpin, 在标准反应条件下, 以 92% 的收率得到氘代产物, 其中苜基位置发生了 90% 的氘代(Scheme 2a), 可见苜基位置的氢来自于 HBpin, 结合文献报道^[18-19], 提出了可能的反应机理(Scheme 2b): 首先, 催化剂 MgCl_2 与底物中的羰基氧配

位, HBpin 参与反应, 生成六元环过渡态, 动力学实验结果表明, 反应底物、催化剂及还原剂都参与反应的决速步骤. 因此, 该过渡态也与动力学实验相吻合. 随后在底物的参与下生成相应的硼酸酯, 在乙醇的存在下进行水解, 最后得到相应的醇类化合物.

2 结论

本文报道了一种以廉价市售的 MgCl_2 为催化剂用于羰基化合物的还原合成相关醇类衍生物的方法. 该催化体系具有极大的底物通用性, 包括醛、酮、 α,β -不饱和醛/酮和亚胺等底物, 均获得了良好的产率和化学选择性. 该体系对官能团具有良好的兼容性, 在没有酸或碱作为水解试剂的前提下, 高选择性地还原羰基, 体系中没有检测到硼酸酯副产物. 此方法为羰基及亚胺的高选择性还原提供了新的策略和思路.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有反应均在氮气氛围下 25 mL 密闭干燥的 Sch-

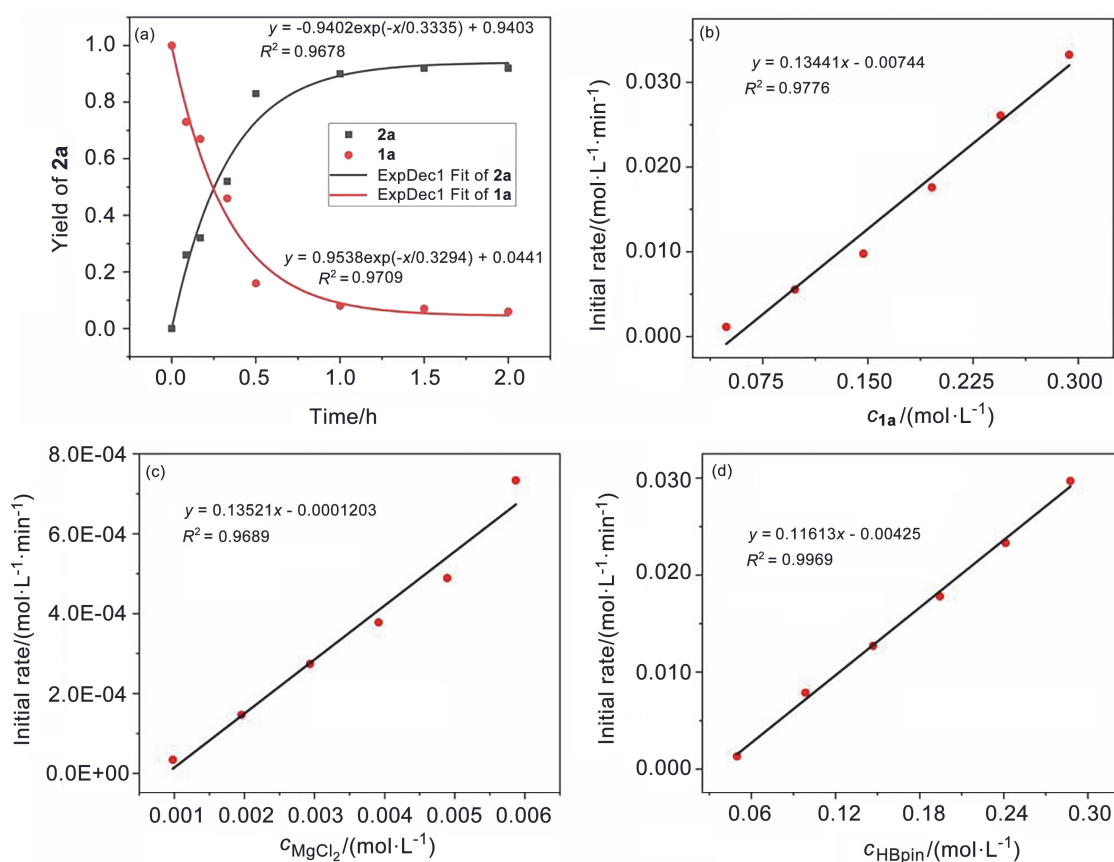
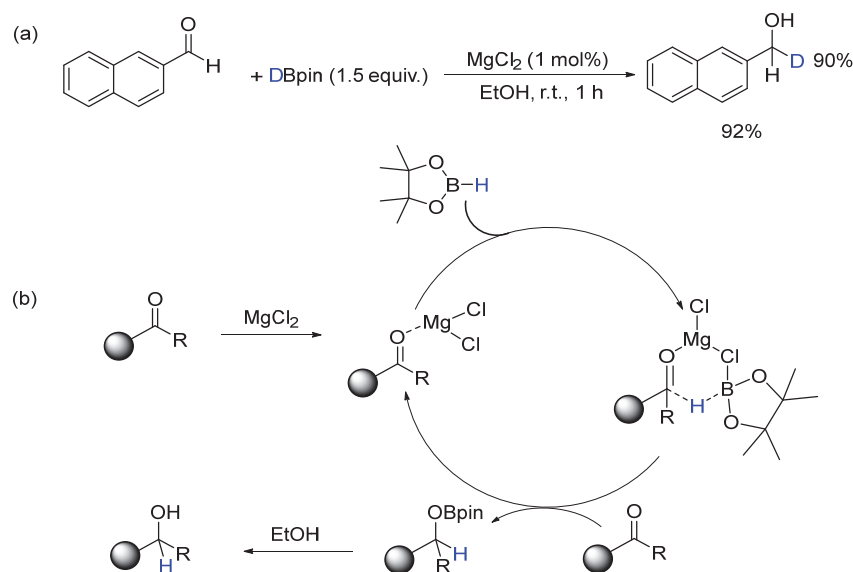


图 1 镁催化底物 **1a** 还原的反应动力学研究

Figure 1 Kinetic profile for Mg-catalyzed reduction of **1a**

(a) Reaction profiles of Mg-catalyzed reduction of **1a**; (b) initial reaction rate against the concentration of **1a**; (c) initial reaction rate against the concentration of catalyst of MgCl_2 ; (d) initial reaction rate against the HBpin



图式 2 镁催化醛、酮及不饱和醛酮还原的可能机理

Scheme 2 Proposed mechanism for the Mg-catalyzed reduction of aldehydes, ketones and α,β -unsaturated aldehydes/ketones

lenk 反应管中进行, 利用柱层析法对粗产物进行分离纯化, 纯化采用硅胶规格为(100~300 目), 表征化合物用日本电子 JNM-ECZ400S (^1H NMR 400 MHz; ^{13}C NMR 100 MHz)型核磁共振波谱仪测定, 以氘代氯仿或氘代二甲亚砜为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标. 本实验所需的试剂与溶剂均为市售国产分析纯级试剂, 未进行进一步纯化, 除另有说明, 该试剂及溶剂均从 Aldrich Inc, Alfa Aesar, Adamas-beta 等商业供应商购买获得.

3.2 实验方法

3.2.1 镁催化醛还原的实验通法

将 0.00020 g (0.002 mmol)无水 MgCl_2 , 0.2 mmol 醛加入到 25 mL 高压反应管中, 在氮气流下依次加入 HBpin (0.3 mmol, 44 μL), 2.0 mL 乙醇溶液, 封管后在反应温度为 25 $^\circ\text{C}$, 搅拌反应 1 h. 反应结束后加入 10 mL 饱和氯化铵水溶液猝灭反应, 用乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 3), 合并萃取液, 加入无水硫酸钠干燥, 通过旋转蒸发仪旋干溶剂得粗产物, 以石油醚/乙酸乙酯不同体积比为洗脱剂, 用柱层析分离得到产物 2.

2-萘甲醇(**2a**)^[21]: 白色固体, 0.0290 g, 产率 92%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). m.p. 79~82 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.84~7.79 (m, 3H), 7.76 (s, 1H), 7.44~7.38 (m, 3H), 5.29 (t, $J=5.7$ Hz, 1H), 4.62 (d, $J=5.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 140.2, 132.9, 132.2, 127.6, 127.6, 127.6, 126.1, 125.5, 125.3, 124.3, 63.0.

6-甲氧基-2-萘甲醇(**2b**)^[22]: 白色固体, 0.0335 g, 产率 90%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). m.p. 113~114 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.72~7.66 (m,

3H), 7.35 (dd, $J=8.4, 1.7$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J=2.6$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J=9.0, 2.6$ Hz, 1H), 5.22 (t, $J=5.7$ Hz, 1H), 4.55 (d, $J=5.7$ Hz, 2H), 3.78 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.0, 137.8, 133.5, 129.2, 128.4, 126.6, 125.9, 124.5, 118.6, 105.9, 63.1, 55.2.

对氟苯甲醇(**2c**)^[23]: 黄色油状液体, 0.0182 g, 产率 71%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.27 (m, 2H), 7.07~7.00 (m, 2H), 4.63 (s, 2H), 1.99 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.3 (d, $J=245.4$ Hz), 136.5 (d, $J=3.2$ Hz), 128.7 (d, $J=8.1$ Hz), 115.4 (d, $J=21.3$ Hz), 64.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -114.8.

对氯苯甲醇(**2d**)^[23]: 白色固体, 0.0214 g, 产率 75%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). m.p. 69~72 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26~7.17 (m, 4H), 4.56 (s, 2H), 2.00 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.2, 133.3, 128.6, 128.2, 64.4.

对溴苯甲醇(**2e**)^[24]: 白色固体, 0.0277 g, 产率 74%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). m.p. 75~77 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (d, $J=8.4$, 2H), 7.22 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.63 (s, 2H), 2.00 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.8, 131.7, 128.7, 121.6, 64.7.

对碘苯甲醇(**2f**)^[23]: 白色固体, 0.0375 g, 产率 80%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). m.p. 72~75 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.66 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 4.59 (s, 2H), 2.19 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.3, 137.5, 128.8, 92.9, 64.5.

4-*N,N*-二甲基苯甲醇(**2g**)^[23]: 透明油状液体, 0.0215

g, 产率 71%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.17 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.65 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 4.48 (s, 2H), 2.87 (s, 6H), 1.62 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.5, 128.9, 128.8, 128.8, 112.8, 112.7, 65.5, 40.8.

对甲基苯甲醇(**2h**)^[23]: 白色固体, 0.0183 g, 产率 75%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). m.p. 56~61 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.16 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.54 (s, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.84 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 137.8, 137.3, 129.2, 127.1, 65.1, 21.1.

4-乙炔基苯甲醇(**2i**)^[24]: 黄色油状液体, 0.0235 g, 产率 89%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.49 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.70 (s, 2H), 3.08 (s, 1H); 1.80 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.5, 132.3, 126.7, 121.3, 83.4, 77.2, 64.8.

4-乙酰氨基苯甲醇(**2j**)^[26]: 透明油状液体, 0.0218 g, 产率 66%(乙酸乙酯). ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.90 (s, 1H), 7.52 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.10 (s, 1H), 4.42 (s, 2H), 2.03 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.2, 138.0, 137.2, 127.0, 118.8, 62.7, 24.1.

邻硝基苯甲醇(**2k**)^[23]: 透明油状液体, 0.0257 g, 产率 84%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.67 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 4.96 (s, 2H), 2.80 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.5, 136.8, 134.2, 129.9, 128.5, 124.9, 62.4.

间硝基苯甲醇(**2l**)^[23]: 透明油状液体, 0.0297 g, 产率 97%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.20 (s, 1H), 8.10 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.79 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.2, 142.7, 132.7, 129.4, 122.4, 121.4, 63.8.

2,6-二甲氧基苯甲醇(**2m**)^[21]: 白色固体, 0.0300 g, 产率 88%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). m.p. 55.5~56 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.20~7.12 (m, 1H), 6.49 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 4.72 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 3.78 (s, 6H), 2.40 (t, $J=6.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.4, 129.1, 116.9, 103.7, 55.7, 54.7.

3,4,5-三甲氧基苯甲醇(**2n**)^[21]: 透明油状液体, 0.0332 g, 产率 83%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.54 (s, 2H), 4.58 (d, $J=5.5$ Hz, 2H), 3.79 (d, $J=13.2$ Hz, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz,

CDCl_3) δ : 153.4, 137.2, 136.6, 103.7, 65.6, 60.9, 56.1.

9-蒎醇(**2o**)^[26]: 黄色固体, 0.0312 g, 产率 76%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). m.p. 162~164 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.48 (s, 1H), 8.39 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.53~7.40 (m, 4H), 5.38 (d, $J=4.7$ Hz, 2H), 5.28 (t, $J=5.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 132.9, 131.1, 129.9, 128.8, 127.1, 125.9, 125.1, 124.9, 55.4.

二茂铁甲醇(**2p**)^[21]: 黄色固体, 0.0363 g, 产率 84%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). m.p. 79~81 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.72 (t, $J=5.8$ Hz, 1H), 4.17 (d, $J=5.8$ Hz, 2H), 4.15~4.13 (m, 2H), 4.09 (s, 4H), 4.05 (t, $J=1.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 88.4, 68.2, 68.2, 67.5, 59.2.

苯并呋喃-2-甲醇(**2q**)^[28]: 透明油状液体, 0.0272 g, 产率 92%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.46 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.22~7.11 (m, 2H), 6.56 (s, 1H), 4.67 (s, 2H), 2.21 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.4, 155.0, 128.1, 124.4, 122.8, 121.1, 111.2, 104.1, 58.1.

苯并噻吩-2-甲醇(**2r**)^[29]: 白色固体, 0.0273 g, 产率 83%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). m.p. 98~101 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84~7.79 (m, 1H), 7.74~7.70 (m, 1H), 7.38~7.29 (m, 2H), 7.20 (s, 1H), 4.91 (s, 2H), 2.16 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.7, 139.9, 139.5, 124.3, 124.3, 123.5, 122.4, 121.5, 60.8.

1,4-苯并二噁烷-6-甲醇(**2s**)^[21]: 透明油状液体, 0.0263 g, 产率 85%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.88~6.81 (m, 3H), 4.54 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 4.24 (d, $J=1.6$ Hz, 4H), 1.96 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.4, 142.9, 134.3, 120.3, 117.3, 116.2, 64.9, 64.3.

6-溴吡啶-2-甲醇(**2t**)^[21]: 透明油状液体, 0.0289 g, 产率 77%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.37 (dd, $J=7.9$, 0.8 Hz, 1H), 7.29 (dd, $J=7.6$, 0.8 Hz, 1H), 4.73 (s, 2H), 3.32 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.3, 141.3, 139.1, 126.6, 119.3, 64.1.

吡啶-2-甲醇(**2u**)^[30]: 黄色油状液体, 0.0170 g, 产率 78%(乙酸乙酯). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.35 (s, 1H), 7.61~7.49 (m, 1H), 7.27 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.08~7.00 (m, 1H), 5.42 (s, 1H), 4.65 (d, $J=2.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.2, 147.4, 135.9, 121.2, 119.8, 63.4.

6-喹啉甲醇(**2v**)^[31]: 黄色油状液体, 0.0277 g, 产率 87%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.74 (dd, $J=4.3, 1.7$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.61 (dd, $J=8.7, 1.7$ Hz, 1H), 7.31 (dd, $J=8.3, 4.3$ Hz, 1H), 4.86 (s, 2H), 4.51 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.8, 147.3, 139.9, 136.2, 128.9, 128.8, 128.1, 124.7, 121.2, 64.3.

4-乙基苯甲醇(**2w**)^[32]: 黄色油状液体, 0.0258 g, 产率 96%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.63 (dd, $J=17.6, 10.9$ Hz, 1H), 5.67 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 5.16 (d, $J=10.9$ Hz, 1H), 4.56 (s, 2H), 2.04 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.4, 135.9, 135.4, 126.2, 125.4, 112.9, 63.9.

正壬醇(**2x**)^[33]: 透明油状液体, 0.0242 g, 产率 84%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.54 (t, $J=6.7$ Hz, 2H), 2.23 (s, 1H), 1.48 (q, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.29~1.09 (m, 12H), 0.81 (t, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 61.9, 31.8, 30.9, 28.6, 28.5, 28.3, 24.8, 21.7, 13.1.

3.2.2 酮类及不饱和酮类化合物还原方法

将 0.00020 g (0.002 mmol) 无水 MgCl_2 , 0.2 mmol 酮或不饱和酮加入到 25 mL 高压反应管中, 氮气流下依次加入 HBpin (0.3 mmol, 44 μL), 2.0 mL 乙醇溶液, 封管后在反应温度为 60 $^\circ\text{C}$, 搅拌反应 24 h. 反应完后加入 10 mL 饱和氯化铵水溶液猝灭反应, 用乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 3). 合并萃取液, 加入无水硫酸钠干燥, 通过旋转蒸发仪旋干溶剂得粗产物, 以石油醚/乙酸乙酯不同体积比为洗脱剂, 用柱层析分离得到产物 **4**.

2-萘乙醇(**4a**)^[23]: 白色固体, 0.0255 g, 产率 74%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). m.p. 73~78 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90~7.73 (m, 4H), 7.56~7.43 (m, 3H), 5.08 (dd, $J=6.5, 1.6$ Hz, 1H), 1.98 (s, 1H), 1.59 (dd, $J=6.4, 1.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.1, 133.3, 132.9, 128.3, 127.9, 127.7, 126.2, 125.8, 123.8, 70.5, 25.1.

3,4-二氯苯乙醇(**4b**)^[34]: 透明油状液体, 0.0332 g, 产率 87%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.38 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.13~7.08 (m, 1H), 4.77 (q, $J=6.5$ Hz, 1H), 2.03 (s, 1H), 1.38 (d, $J=6.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.9, 132.5, 131.1, 130.4, 127.4, 124.8, 69.2, 25.3.

对氟苯丙醇(**4c**)^[35]: 黄色油状液体, 0.0185 g, 产率

60%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25~7.20 (m, 2H), 6.98~6.92 (m, 2H), 4.50 (t, $J=6.6$ Hz, 1H), 1.86 (s, 1H), 1.78~1.58 (m, 2H), 0.82 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.1 (d, $J=245.0$ Hz), 140.2 (d, $J=3.1$ Hz), 127.6 (d, $J=8.1$ Hz), 115.2 (d, $J=21.3$ Hz), 75.3, 31.9, 10.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -115.2.

2-吡啶乙醇(**4d**)^[36]: 透明油状液体, 0.0177 g, 产率 72%(乙酸乙酯). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.37 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=6.1$ Hz, 2H), 4.82 (q, $J=6.5$ Hz, 1H), 1.41 (d, $J=6.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.5, 148.3, 119.6, 67.5, 24.1.

1,4-联苯基-1-丁醇(**4e**)^[37]: 透明油状液体, 0.0353 g, 产率 78%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=1:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25~7.14 (m, 7H), 7.11~7.03 (m, 3H), 4.55 (dd, $J=7.3, 5.3$ Hz, 1H), 2.53 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.90 (s, 1H), 1.77~1.70 (m, 1H), 1.69~1.62 (m, 2H), 1.55~1.47 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.7, 141.20, 127.4, 127.4, 127.3, 126.5, 124.9, 124.7, 73.4, 37.5, 34.7, 26.6.

肉桂醇(**4f**)^[23]: 黄色油状液体, 0.0198 g, 产率 74%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=2:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.21 (m, 5H), 6.60 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 6.40~6.30 (m, 1H), 4.35~4.28 (m, 2H), 1.87 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 136.6, 131.0, 128.6, 128.4, 127.7, 126.4, 63.6.

邻硝基肉桂醇(**4g**)^[38]: 黄色油状液体, 0.0251 g, 产率 70%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=1:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86~7.81 (m, 1H), 7.51 (ddd, $J=11.6, 7.3, 1.0$ Hz, 2H), 7.31 (ddd, $J=8.6, 7.0, 1.8$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J=15.7$ Hz, 1H), 6.27 (dt, $J=15.7, 5.3$ Hz, 1H), 4.30 (dd, $J=5.3, 1.7$ Hz, 2H), 2.34 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.7, 134.2, 133.1, 132.5, 128.7, 128.1, 125.6, 124.5, 75.1, 63.1.

对氟肉桂醇(**4h**)^[38]: 黄色油状液体, 0.0219 g, 产率 72%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=1:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.36~7.31 (m, 2H), 7.03~6.97 (m, 2H), 6.57 (d, $J=15.9$ Hz, 1H), 6.32~6.23 (m, 1H), 4.31 (dd, $J=5.7, 1.5$ Hz, 2H), 1.84 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.39 (d, $J=246.7$ Hz), 132.8 (d, $J=3.4$ Hz), 129.9, 128.1 (d, $J=2.3$ Hz), 127.9 (d, $J=8.1$ Hz), 115.5 (d, $J=21.6$ Hz), 63.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -114.2.

1,3-联苯基-1-丙烯-3-醇(**4i**)^[23]: 黄色油状液体, 0.0269 g, 产率 64%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H

NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.36~7.33 (m, 2H), 7.32~7.26 (m, 4H), 7.25~7.19 (m, 3H), 7.18~7.14 (m, 1H), 6.59 (d, $J=15.8$ Hz, 1H), 6.29 (dd, $J=15.8$, 6.5 Hz, 1H), 5.29 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 2.14 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 142.7, 136.5, 131.4, 130.5, 128.6, 128.5, 127.8, 127.75, 126.6, 126.3, 75.1.

4-苯基-3-丁炔-2-醇(**4j**)^[39]: 黄色油状液体, 0.0225 g, 产率 77%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.33 (m, 2H), 7.26~7.19 (m, 3H), 4.68 (q, $J=6.6$ Hz, 1H), 2.21 (s, 1H), 1.47 (q, $J=6.6$, 0.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 131.8, 128.5, 128.4, 122.7, 91.1, 84.1, 58.9, 24.5.

2-壬醇(**4k**)^[40]: 透明油状液体, 0.0228 g, 产率 79%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.71 (dq, $J=13.0$, 6.2 Hz, 1H), 1.74 (s, 1H), 1.44~1.30 (m, 3H), 1.26~1.18 (m, 9H), 1.11 (d, $J=6.2$ Hz, 3H), 0.80 (t, $J=6.18$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 67.1, 38.4, 30.9, 28.6, 28.3, 24.8, 22.4, 21.7, 13.1.

2-环己烯-1-醇(**4i**)^[41]: 黄色油状液体, 0.0145 g, 产率 74%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.75 (dt, $J=10.1$, 3.6 Hz, 1H), 5.67 (dt, $J=10.1$, 2.4 Hz, 1H), 4.12 (s, 1H), 2.24 (s, 1H), 2.03~1.74 (m, 3H), 1.71~1.61 (m, 1H), 1.59~1.44 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 129.4, 128.9, 64.4, 30.9, 24.0, 18.0.

3.2.3 亚胺类化合物的还原方法

将 0.00020 g (0.002 mmol) 无水 MgCl_2 , 0.2 mmol 亚胺加入到 25 mL 高压反应管中, 在氮气流下依次加入 HBpin (0.3 mmol, 44 μL), 2.0 mL 乙醇溶液, 封管后在反应温度为 25 $^\circ\text{C}$, 搅拌反应 1 h. 反应完后加入 10 mL 饱和氯化铵水溶液猝灭反应, 用乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 3). 合并萃取液, 加入无水硫酸钠干燥, 通过旋转蒸发仪旋干溶剂得粗产物, 以石油醚/乙酸乙酯不同体积比为洗脱剂, 用柱层析分离得到产物 **6**.

N-苄基苯胺(**6a**)^[42]: 黄色油状液体, 0.0351 g, 产率 88%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.22 (m, 4H), 7.15~7.05 (m, 2H), 6.63 (tt, $J=7.4$, 1.1 Hz, 1H), 6.55 (dt, $J=7.7$, 1.1 Hz, 2H), 4.23 (s, 2H), 3.94 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.1, 138.4, 128.3, 127.6, 126.5, 126.2, 116.5, 111.8, 47.3.

N-(4-甲氧基苄基)-4-甲基苯胺(**6b**)^[42]: 透明油状液体, 0.0432 g, 产率 95%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.22~7.17 (m, 2H),

6.96~6.86 (m, 2H), 6.81~6.76 (m, 2H), 6.52~6.43 (m, 2H), 4.13 (s, 2H), 3.70 (s, 3H), 2.15 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.7, 144.9, 130.6, 128.7, 127.8, 125.6, 112.9, 111.9, 54.2, 47.1, 19.4.

N-(4-甲基苄基)-4-甲基苯胺(**6c**)^[42]: 黄色油状液体, 0.0385 g, 产率 91%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.17 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 6.48 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 4.17 (s, 2H), 3.77 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.15 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.9, 135.8, 135.6, 128.7, 128.3, 126.5, 125.6, 111.9, 47.4, 20.1, 19.4.

N-(4-氯苄基)-4-甲基苯胺(**6d**)^[42]: 黄色油状液体, 0.0412 g, 产率 89%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (s, 4H), 6.89 (d, $J=5.9$ Hz, 2H), 6.43 (d, $J=6.1$ Hz, 2H), 4.18 (s, 2H), 3.63 (s, 1H), 2.14 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.5, 137.2, 131.7, 128.7, 127.7, 125.9, 111.9, 46.8, 19.4.

N-苄基-3-硝基苯胺(**6e**)^[43]: 橘色固体, 0.0343 g, 产率 64%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). m.p. 108~109 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42 (ddd, $J=8.1$, 2.2, 0.8 Hz, 1H), 7.33 (t, $J=2.3$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J=4.3$ Hz, 3H), 7.25~7.20 (m, 1H), 7.16 (t, $J=8.1$ Hz, 1H), 6.78 (ddd, $J=8.2$, 2.4, 0.8 Hz, 1H), 4.36 (s, 1H), 4.28 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.5, 148.9, 145.6, 138.2, 137.4, 129.9, 128.9, 127.8, 127.6, 118.8, 112.2, 106.6, 48.1.

N-(2,6-二甲氧基-4-羟基苄基)-4-甲基苯胺(**6f**): 透明油状液体, 0.0448 g, 产率 82%(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=5:1$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.92 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.54 (s, 2H), 6.50 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.13 (s, 2H), 3.79 (s, 6H), 2.17 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.1, 144.9, 132.7, 129.7, 128.7, 125.9, 112.1, 103.2, 55.3, 48.2, 19.4. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 274.1443, found 274.1442.

辅助材料(Supporting Information) 其他金属催化体系实验参数的筛选, 醛、酮、不饱和醛酮及亚胺的还原产物的 NMR 图, 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Xie, J.-H.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713.
(b) Wang, D.-S.; Chen, Q.-A.; Lu, S.-M.; Zhou, Y.-G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2557.
(c) Han, B.; Ma, P.; Cong, X.; Chen, H.; Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9018.
- [2] (a) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.
(b) Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 379.

- [3] (a) Chang, J.; Fang, F.; Zhang, J.; Chen, X. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2709.
(b) Kim, J. Y.; Kim, H. D.; Seo, M. J.; Kim, H. R.; No, Z.; Ha, D.-C.; Lee, G. H. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 9.
- [4] Ed.: Abdel-Magid, A. F. *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC, **1998**.
- [5] (a) Das, D.; Roy, S.; Das, P. K. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4133.
(b) Luche, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2226.
(c) Forkel, N. V.; Henderson, D. A.; Fuchter, M. J. *Green Chem.* **2012**, 14, 2129.
- [6] (a) Wang, M.-M.; He, L.; Liu, Y.-M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Green Chem.* **2011**, 13, 602.
(b) Merel, D. S.; Elie, M.; Lohier, J.-F.; Gaillard, S.; Renaud, J.-L. *ChemCatChem* **2013**, 5, 2939.
(c) Spasyuk, D.; Vicent, C.; Gusev, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3743.
(d) Dub, P. A.; Scott, B. L.; Gordon, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1245.
- [7] (a) Chong, C. C.; Kinjo, R. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3238.
(b) Shegavi, M. L.; Bose, S. K. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 3307.
- [8] (a) Yang, Z.-Y.; Luo, H.; Zhang, M.; Wang, X.-C. *ACS Catal.* **2021**, 11, 10824.
(b) Shin, W. K.; Kim, H.; Jaladi, A. K.; An, D. K. *Tetrahedron* **2018**, 74, 6310.
(c) Ma, D. H.; Jaladi, A. K.; Lee, J. H.; Kim, T. S.; Shin, W. K.; Hwang, H.; An, D. K. *ACS Omega* **2019**, 4, 15893.
- [9] Szewczyk, M.; Magre, M.; Zubar, V.; Rueping, M. *ACS Catal.* **2019**, 9, 11634.
- [10] (a) Sousa, S. C. A.; Realista, S.; Royo, B. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2437.
(b) Chang, J.; Fang, F.; Zhang, J.; Chen, X. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2709.
- [11] Tamang, S. R.; Bedi, D.; Shafiei-Haghighi, S.; Smith, C. R.; Crawford, C.; Findlater, M. *Org. Lett.* **2018**, 20, 6695.
- [12] (a) Wu, J.; Zeng, H.; Cheng, J.; Zheng, S.; Golen, J. A.; Manke, D. R.; Zhang, G. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 9442.
(b) Zeng, H.; Wu, J.; Li, S.; Hui, C.; Ta, A.; Cheng, S.-Y.; Zheng, S.; Zhang, G. *Org. Lett.* **2019**, 21, 401.
(c) Vijjamarr, S.; O'Denius, T. M.; Yao, B.; Kubátová, A.; Du, G. *Organometallics* **2020**, 39, 3375.
- [13] (a) Crimmin, M. R.; Hill, M. S. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, 45, 191.
(b) Revunova, K.; Nikonov, G. I. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 840.
(c) Roach, R.; Lopez, M. J.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *ChemCatChem* **2016**, 8, 10.
(d) Hill, M. S.; Liptrot, D. J.; Weetman, C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 972.
(e) Pellissier, H. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 4750.
(f) Yang, D.; Wang, L.; Li, D.; Wang, R. *Chem* **2019**, 5, 1108.
- [14] (a) Dong, Z.; Clososki, G. C.; Wunderlich, S. H.; Unsinn, A.; Li, J.; Knochel, P. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 457.
(b) Piller, F. M.; Bresser, T.; Fischer, M. K. R.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4365.
(c) Haag, B.; Mosrin, M.; Ila, H.; Malakhov, V.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9794.
(d) Benischke, A. D.; Ellwart, M.; Becker, M. R.; Knochel, P. *Synthesis* **2016**, 48, 1101.
- [15] Davin, L.; McLellan, R.; Kennedy, A. R.; Hevia, E. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 11650.
- [16] (a) Rossin, A.; Peruzzini, M. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 8848.
(b) Hill, M. S.; Liptrot, D. J.; Weetman, C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 972.
- [17] (a) Arrowsmith, M.; Hill, M. S.; Kociok-Köhn, G. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2776.
(b) Hill, M. S.; Dougall, D. J. M.; Mahon, M. F. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11129.
- [18] Magre, M.; Maity, B.; Falconnet, A.; Cavallo, L.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 7025.
- [19] Jang, Y. K.; Magre, M.; Rueping, M. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8349.
- [20] Widgren, J. A.; Bennett, M. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10301.
- [21] Chen, Z.; Chen, G.; Aboo, A. H.; Lggo, J.; Xiao, J. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, 9, 1174.
- [22] Schramm, S.; Agnetta, L.; Bermudez, M.; Gerwe, H.; Irmen, M.; Holze, J.; Littmann, T.; Wolber, G.; Tränkle, C.; Decker, M. *Chem. Med. Chem.* **2019**, 14, 1349.
- [23] Wang, J.; Guo, Y.; Li, S.; Chen, X. *Synlett* **2021**, 32, 1104.
- [24] Gennaoui, K.; Ptsi, M.; Kakarikas, B.; Lordanidis, N.; Zografos, A. L. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 3059.
- [25] Rooden, E. J.; Kohsieck, M.; Kreekel, R.; Esbroeck, A. C. M.; Nieuwendijk, A. M. C. H.; Janssen, A. P. A.; Berg, R. J. B. H. N.; Overkleef, H. S.; Stelt, M. *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 3491.
- [26] Zeynizaden, B.; Aminzaden, F.; Mousavi, H. *Res. Chem. Intermed.* **2021**, 47, 3289.
- [27] Zhu, Z.; Dai, P.; Wu, Z.; Xue, M.; Yao, Y.; Shen, Q.; Bao, X. *Catal. Commun.* **2018**, 112, 26.
- [28] Korvinson, K. A.; Akula, H. K.; Malinchak, C. T.; Sebastian, D.; Wei, W.; Khandaker, T. A.; Andrzejewska, M. R.; Zajc, B.; Lakshman, M. K. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 166.
- [29] Battilocchio, C.; Hawkins, J. M.; Ley, S. V. *Org. Lett.* **2013**, 15, 2278.
- [30] Xue, M.-M.; Chang, J.; Zhang, J.; Chen, X. *Dalton Trans.* **2022**, 51, 2304.
- [31] Timelthaler, D.; Topf, C. *J. Catal.* **2022**, 413, 478.
- [32] Shi, Y.; Wang, Y.; Huang, Z.; Zhang, F.; Shao, Y. *ACS Omega* **2022**, 7, 18876.
- [33] Rodiansono, N.; Dewi, H.; Mustikasari, K.; Astuti, M.; Husain, S.; Sutomo, N. *RSC Adv.* **2022**, 12, 13319.
- [34] Zhang, G.-Y.; Ruan, S.-H.; Li, Y.-Y.; Gao, J.-X. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 32, 1415.
- [35] Kuciński, K.; Hreczycho, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 552.
- [36] Bauri, S.; Donthireddy, S. N. R.; Illam, P. M.; Rit, A. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 14582.
- [37] Hirao, Y.; Katayama, Y.; Misunuma, K.; Kanai, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 8584.
- [38] Dhokale, B.; Susarrey-Arce, A.; Pekkari, A.; Runemark, A.; Moth-Poulsen, K.; Langhammer, C.; Härelind, H.; Busch, M.; Vandichel, M.; Sundén, H. *ChemCatChem* **2020**, 12, 6344.
- [39] Wang, Q.; Shih, J.-L.; Tsui, K. Y.; Laconsay, C. J.; Tantillo, D. J.; May, J. A. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 8983.
- [40] Cai, Y.-M.; Xu, Y.-T.; Zhang, X.; Gao, W.-X.; Huang, X.-B.; Zhou, Y.-B.; Liu, M.-C.; Wu, H.-Y. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8479.
- [41] Ma, Y.; Woltornist, R. A.; Algera, R. F.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 13370.
- [42] Tang, J.; Dong, W.; Chen, F.; Deng, L.; Xian, M. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11, 5564.
- [43] Orlandi, M.; Benaglia, M.; Tosi, F.; Annunziata, R.; Cozzi, F. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 3037.

(Lu, Y.)