

1,2-迁移促进的苄基季铵盐硼化反应研究

秦玉承^{a,b} 徐良轩^{a,b} 徐佳能^{a,b} 刘超^{*,a}^(a) 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择性氧化国家重点实验室 兰州 730000^(b) 中国科学院大学 北京 100049

摘要 报道了一种无过渡金属参与的季铵盐硼化反应, 通过 1,2-硼迁移的模式, 使用苄基季铵盐为底物, 大位阻碱[双(三甲基硅烷基)氨基钾, 缩写为 KHMDs]作为攫氢试剂, B₂pin₂作为硼源, 同时使用不同的淬灭方式可以得到一系列苄基单硼和苄基偕二硼化合物。反应具有很好的底物普适性以及官能团兼容性, 同时, 可应用于克级反应的制备。

关键词 苄基季铵盐; 硼化; 苄基硼酸酯; 1,2-迁移

1,2-Migration Enabled Borylation of Benzylic Quaternary Ammonium

Qin, Yucheng^{a,b} Xu, Liangxuan^{a,b} Xu, Jianeng^{a,b} Liu, Chao^{*,a}^(a) State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000^(b) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract A transition metal-free borylation of quaternary ammonium salts has been reported via a 1,2-boronate migrations using benzylic quaternary ammonium salts as substrates and base (potassium bis(trimethylsilyl)amide, KHMDs) with steric hinderance as hydrogen abstractor, B₂pin₂ as the boron source. In this transformation, benzylic monoboronate esters and benzylic 1,1-diboronate esters can be obtained by different quenching methods. This transformation showed a favorable tolerance for benzylic quaternary ammonium with different functional groups. A gram scale synthesis was performed.

Keywords benzylic quaternary ammonium; borylation; benzyloboronic esters; 1,2-migration

有机硼化合物作为一种有机合成子, 广泛应用于 Matteson 反应^[1]、Suzuki-Miyaura 交叉偶联^[2]、Zweifel 烯基化^[3]、Petasis 反应^[4]、Chan-Lam-Evans 偶联^[5]、碳自由基前体^[6]等反应, 创造出新分子, 丰富人们的生活。在众多有机硼化合物参与的反应中, 四配位硼的 1,2-迁移反应, 能有效地构建 C—B 键、C—C 键、C—N 键、C—O 键、C—Si 键等化学键^[7]。一般来讲, 成功实现四配位硼的迁移反应, 需要满足“一个中心, 三个要素”^[8], 即四配位的硼中心、迁移基团(含碳、含硅、含硼等基团)、连接基团(含碳、含氧、含氮等基团)、离去基团(含氮、含氧、含硫、含卤素等基团)。通过对迁移基团、连接基团与离去基团有效地设计与结合, 能够开发新的反应。

在众多的离去基团中, 以三级胺为离去基团实现四配位硼迁移的研究较少。Aggarwal 课题组^[9]以环状的苄基季铵盐为原料, 通过“碳基团”迁移合成了苄基硼酸

酯, 实现了 C—C 键的构建(Scheme 1A); 我们课题组^[10]以三乙烯二胺(DABCO)骨架的季铵盐为离去基团, 通过“碳基团”迁移实现了一系列芳基、烷基硼酸酯的 C—B 键到 C—N 键的转化(Scheme 1B); Luo 课题组^[11]利用苄基季铵盐, 以三甲胺为离去基团, 利用“硅基团”的迁移合成了一系列苄基偕硅硼化合物(Scheme 1C); 氮氧化合物能有效实现有机硼化合物的氧化转化^[12], 近期 Dong 课题组^[13]以氮氧化合物为氧化剂, 通过“碳基团”迁移合成烷氧基硼酸酯(Scheme 1D)。

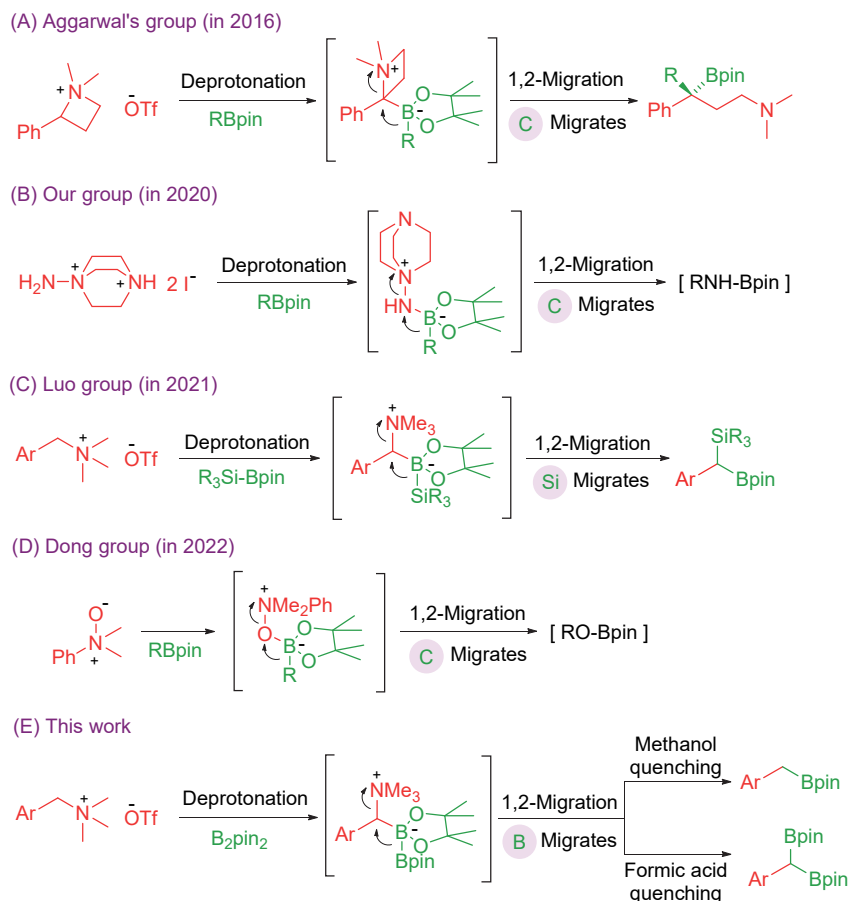
前期, “硼基团”的迁移已被我们课题组^[8,14]和其他课题组^[15]成功实现, 合成了一系列的烯基硼、偕二硼、苄基硼酸酯等化合物。其中, 苄基硼酸酯是一类实现苄基化的重要合成分子, 容易被大位阻碱(四甲基哌啶锂, 缩写为 LiTMP)^[16]攫氢, 形成偕金属试剂, 该试剂广泛地应用于化学键的构建。基于此, 我们利用苄基季铵盐、联硼酸频哪醇酯(B₂pin₂)为原料, 以三甲胺为离去

* Corresponding author. E-mail: chaoliu@licp.cas.cn

Received September 30, 2022; revised November 16, 2022; published online December 21, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22022113).

国家自然科学基金(No. 22022113)资助项目。



图式 1 以三级胺为离去基团的四配位硼 1,2-迁移转化

Scheme 1 1,2-Migration transformation of tetracoordinate boron using tertiary amines as leaving groups

基团, 利用“硼基团”迁移合成苄基硼酸酯(Scheme 1E). 相较于利用已报道的镍催化 C—N 键断裂形成 C—B 键而言^[17], 该体系具有较好的官能团兼容性, 在无过渡金属参与的条件下, 实现了四配位硼的 1,2-迁移, 得到苄基单硼和苄基偕二硼化合物.

1 结果与讨论

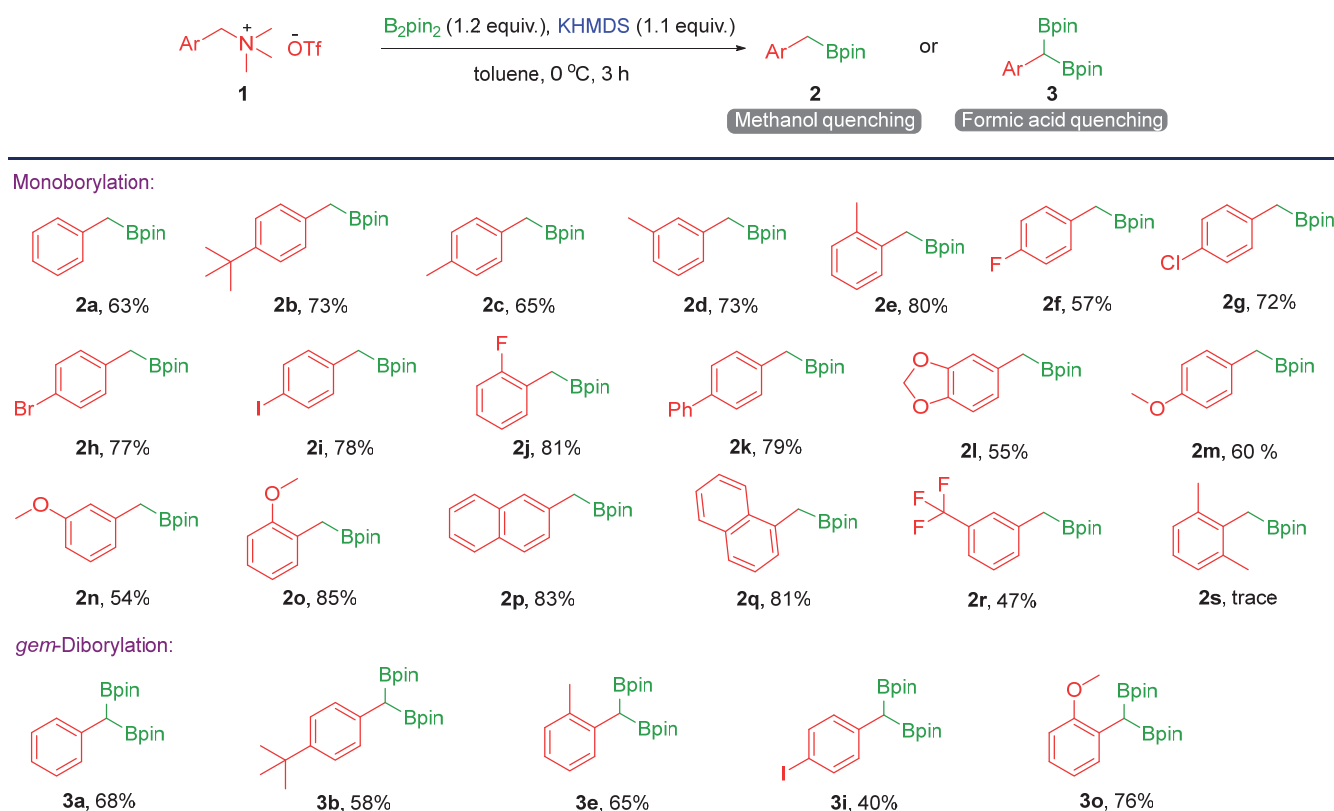
1.1 反应底物拓展

利用双(三甲基硅烷基)氨基钾(KHMDS)作碱攫氢后与联硼酸频哪醇酯(B₂pin₂)反应, 发现在室温下能较好地发生迁移反应. 但是当使用苯环对位有甲氧基和邻位有位阻的季铵盐时, 有产物与底物偶联的副反应发生, 通过降低温度, 可以很好地抑制副反应, 可能的原因是生成的苄基硼酸酯在碱的作用下形成活性较高的碳负离子, 从而与苄基季铵盐反应, 降低温度后可减少较高活性的碳负离子的生成. 在简单地对碱、温度以及用量考察之后, 得到最优反应条件, 对底物的普适性进行考察, 结果见表 1. 研究发现, 该反应体系具有较好的官能团兼容性和较高的收率. 值得一提的是, 基于实验的分析与对 Wang^[15b]、Shi 课题组^[18]的文献调研后发

现, 由于离去基团(三甲胺)和稍过量的强碱 KHMDS 存在, 反应完成后整个体系呈碱性, 体系中的三甲胺可能与苄基偕二硼化合物中的硼中心配位, 在加入质子源(甲醇)后, 苄基偕二硼化合物发生脱硼质子化, 得到苄基单硼; 加入甲酸调节体系酸碱性, 可能会把配位在硼中心的三甲胺解离下来, 两个 C—B 键未发生脱硼质子化得以保留, 最终得到苄基偕二硼酸酯.

当使用甲醇作为质子源时, 对底物进行考察, 合成了一系列苄基单硼. 首先对苯环上取代基的电子效应进行探究, 当存在给电子基团(甲基、甲氧基、叔丁基等)时, 苄基季铵盐中的苄位 C—H 键的酸性较弱, 攫氢稍难, 只有中等较好的产率(2b~2d, 2l~2n); 当存在吸电子基团(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、三氟甲基等)时, 也有中等至良好的收率(2f~2j, 2r), 但存在强吸电子基团三氟甲基(2r)时, 生成的碳负离子与苯环共轭被稳定, 导致与联硼酸频哪醇酯(B₂pin₂)的配位能力减弱, 产率偏低. 当苯环上有溴原子(2h)、碘原子(2i)等取代基时, 利用 Cu^[19]、Pd^[20]、Ni^[17]、Fe^[21]、Rh^[22]、Ir^[23]等过渡金属催化, 很难抑制苯环上取代基硼化现象, 我们的反应体系能较好地得到含溴原子、碘原子取代的苄

表 1 苄基硼酸酯的底物范围^a
Table 1 Substrate scope of benzylboronic esters



^a Reactions were performed with **1** (0.5 mmol), B_2pin_2 (0.6 mmol) and KHMDS (0.55 mmol) in toluene (4.0 mL).

基单硼, 值得一提的是, 该化合物由于具有两个可官能化转化的基团, 能作为交叉偶联反应中重要的合成子; 当季铵盐底物中存在大共轭体系时(**2k**, **2p**, **2q**), 可能是大共轭体系的存在对苄基单硼有一定的稳定作用, 产率相对于单纯的苯环体系(**2a**)高。接下来对苯环上取代基的位阻效应进行考察, 令人意外的是, 当邻位有甲基、甲氧基等中等位阻基团时, 可能由于位阻的存在, 生成的碳负离子不能与苯环完全共轭, 增强了与联硼酸频哪醇酯的配位活性, 导致相对应的产物(**2e**, **2o**)产率较高; 进一步增加位阻, 尝试以邻位双甲基取代为底物时(**2s**), 由于邻位双甲基阻碍了碱与苄基季铵盐的靠近, 碳负离子生成较为困难, 只能在 GC-MS 上观察到少量的目标产物。

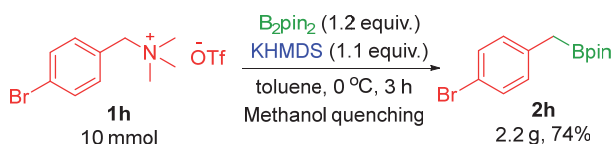
研究发现, 当将淬灭剂由甲醇改为甲酸或盐酸的乙醚溶液时, 可以很好地得到非季碳的苄基偕二硼酸酯(存在一个苄位氢), 从操作方便的角度, 选用甲酸进行淬灭。严格意义上讲, 苄基偕二硼包含非季碳的苄基偕二硼酸酯、季碳的苄基偕二硼酸酯。Srebnik^[24]、Kingsbury^[25]与 Xu^[15a]等研究团队已报道了季碳的苄基偕二硼酸酯的合成, 由于其结构具有一定的稳定性, 相对来说能较容易地合成与分离。非季碳的苄基偕二硼酸酯由于其本身的结构性质, 容易发生脱硼质子化, 在化

学合成与分离中都是很有挑战性的化合物。目前, 非季碳的苄基偕二硼酸酯的合成已有报道, 2015年, Chirik 团队^[26]以甲苯为原料, B_2pin_2 作为硼源, 利用钴催化 C(sp³)—H 键的活化, 得到苄基偕二硼化合物, 但反应时间较长。2018年, Maleczka 团队^[27]利用 Co 催化苄位碳氢键的硼化, 得到苄基偕二硼酸酯, 产率较低且底物较为单一。2019年, Cho 团队^[28]开发了钯催化的亚甲基偕二硼试剂与芳基卤化物的偶联反应, 合成了苄基偕二硼酸酯, 具有良好的官能团兼容性。最近, Yamaguchi 团队^[29]利用负载在 CeO_2 上的氢氧化镍为催化剂, 频那醇硼烷(HBpin)作为硼源, 同样实现了甲苯的 C(sp³)—H 键的活化, 产率低, 官能团具有一定的局限性。

由于苄位的碳硼键易发生脱硼质子化, 导致非季碳苄基偕二硼的合成与分离存在问题, 且通常利用过渡金属催化完成, 对于苯环上含有碘原子取代的底物来说兼容性较差。选取几种季铵盐(**1a**, **1b**, **1e**, **1i**, **1o**)用于苄基偕二硼酸酯化合物的合成研究, 在标准的反应条件下, 反应结束后用甲酸淬灭, 得到中等至良好收率的苄基偕二硼酸酯(**3a**, **3b**, **3e**, **3i**, **3o**)。值得一提的是, 得到的化合物**3i**具有三个可官能化转化的基团。对于邻位有甲氧基取代的产物(**3o**), 可能由于氧原子与硼原子存在弱配位, 所以相对于其他苄基偕二硼化合物, 有较高的产率。

1.2 克级实验

在标准条件下, 探究该体系的实用性与可操作性, 以苄基季铵盐 **1h** (10.0 mmol) 进行放大实验, 分离得到苄基硼酸酯 **2h** (2.2 g, 74%), 表明可以很好地进行反应放大 (Scheme 2).



图式 2 苄基硼酸酯的克级规模合成

Scheme 2 Gram scale synthesis of benzylboronic esters

2 结论

综上所述, 开发了无过渡金属催化的苄基硼酸酯合成方法, 通过调控反应的淬灭方式, 得到苄基单硼、苄基偕二硼酸酯. 基于四配位硼中心的特点, 实现了苄基季铵盐与联硼酸频哪醇酯之间的 1,2-迁移反应, 加入甲醇作为氢源, 合成了一系列苄基单硼化合物, 加入甲酸调节体系酸碱性, 从而得到苄基偕二硼化合物. 该反应对苯环上有溴原子、碘原子等取代基的底物具有较好的适应性, 易于操作, 为苄基硼酸酯的合成提供了一种有效的新方法.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱用 Bruker Avance III 400 MHz 型核磁共振波谱仪测定, 以氘代氯仿为溶剂, TMS (δ 0.000) 为内标; 高分辨质谱分析采用 ESI 模式, 在 Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS 进行测试; 气相色谱分析在 GC-2010 Plus 气相色谱仪上进行; GC-MS 在 GCMS-QP2010 SE 测试. 熔点采用熔点仪 IA9100 进行测试. 实验中所有的玻璃器皿在 110 °C 烘箱干燥数小时, 并在真空中冷却.

实验过程中所用的甲苯溶剂按标准程序干燥处理, 重蒸后备用; 甲醛水溶液、石油醚、乙醚、乙腈、二氯甲烷和乙酸乙酯等溶剂均为商业购买, 无需进行标准的干燥处理. 实验中的季铵盐均参照文献制备^[11]; 实验中的麦克林 KHMDS (1.0 mol/L solution in THF)、Adamas 甲酸(98%+)与 Adamas 甲醇(99.9%)为商业购买.

3.2 实验方法

将干燥的装有磁子的封管转入手套箱, 向封管中依次加入季铵盐 **1** (0.5 mmol, 1.0 equiv.)、联硼频哪醇酯 (0.6 mmol, 1.2 equiv.) 和重蒸的甲苯 (4.0 mL), 然后拧紧封管, 带出手套箱, 置于 0 °C 的冰浴中搅拌 10 min, 连

接双排管, 置换氮气三次后, 在通氮气下, 加入双(三甲基硅烷基)氨基钾 KHMDS (0.55 mL, 1.1 equiv.), 快速拧紧封管, 0 °C 下搅拌 3 h. 反应完毕后, 分别用甲醇或甲酸进行淬灭反应, 通过快速硅胶柱层析得到对应苄基单硼或苄基偕二硼.

甲醇淬灭反应后, 减压除去溶剂, 剩余物快速用柱层析分离纯化 (淋洗剂: 乙酸乙酯/石油醚, $V:V=50:1$) 得到产物 **2**; 对于化合物 **3a**, **3b**, **3e**, **3o**, 甲酸淬灭反应后, 减压除去溶剂, 剩余物加入二氯甲烷, 然后加入三甲基氮化合物搅拌 30 min, 再次减压除去溶剂, 剩余物快速用柱层析分离纯化 (淋洗剂: 乙酸乙酯/石油醚, $V:V=50:1\sim25:1$) 得到产物; 对于化合物 **3i**, 甲酸淬灭后, 减压除去溶剂, 剩余物快速进行柱层析 (淋洗剂: 乙酸乙酯/石油醚, $V:V=20:1$), 然后减压升华 (125 °C, 0.0005 MPa) 进一步纯化. 值得注意的是, 所有分离过程必须快速过柱, 且硅胶进行烘干操作.

2-苄基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷 (**2a**)^[15b]: 无色油状液体, 68.7 mg, 产率 63%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.25~7.09 (m, 5H), 2.29 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 138.6, 128.9, 128.2, 124.8, 83.4, 24.7; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 33.1.

2-(4-(叔丁基)苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷 (**2b**)^[19a]: 无色固体, 100.0 mg, 产率 73%. m.p. 38 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.25 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.26 (s, 2H), 1.29 (s, 9H), 1.24 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 147.4, 135.3, 128.6, 125.1, 83.3, 34.2, 31.4, 24.7; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 33.0.

4,4,5,5-四甲基-2-(4-甲基苄基)-1,3,2-二氧硼烷 (**2c**)^[15b]: 无色油状液体, 75.4 mg, 产率 65%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.24~7.03 (m, 4H), 2.29 (s, 3H), 2.25 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 135.3, 134.1, 128.9, 128.8, 83.3, 24.7, 20.9; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 33.2.

4,4,5,5-四甲基-2-(3-甲基苄基)-1,3,2-二氧硼烷 (**2d**)^[19b]: 无色油状液体, 84.7 mg, 产率 73%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.12 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.99~6.92 (m, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.25 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 138.4, 137.7, 129.8, 128.1, 125.9, 125.6, 83.3, 24.7, 21.4; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 33.1.

4,4,5,5-四甲基-2-(2-甲基苄基)-1,3,2-二氧硼烷 (**2e**)^[30]: 无色油状液体, 92.8 mg, 产率 80%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.14~7.01 (m, 4H), 2.27 (s, 3H), 2.25 (s, 2H), 1.22 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ :

137.5, 135.9, 129.7, 129.4, 125.8, 125.1, 83.3, 24.7, 20.0; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.2.

2-(4-氟苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2f**)^[15b]: 无色油状液体, 67.3 mg, 产率 57%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.15~7.10 (m, 2H), 6.94~6.88 (m, 2H), 2.25 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 160.8 (d, $J=242.4$ Hz), 134.1 (d, $J=3.0$ Hz), 130.1 (d, $J=7.1$ Hz), 114.9 (d, $J=21.2$ Hz), 83.5, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -119.4.

2-(4-氯苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2g**)^[15b]: 白色固体, 90.7 mg, 产率 72%. m.p. 42~43 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.25 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 137.1, 130.5, 130.3, 128.3, 83.5, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 32.8.

2-(4-溴苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2h**)^[15b]: 白色固体, 114.0 mg, 产率 77%. m.p. 54~55 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.23 (s, 2H), 1.22 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 137.7, 131.2, 130.7, 118.5, 83.5, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 32.9.

2-(4-碘苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2i**)^[15d]: 白色固体, 134.2 mg, 产率 78%. m.p. 63 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.22 (s, 2H), 1.22 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 138.4, 137.2, 131.1, 89.7, 83.5, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 32.9.

2-(2-氟苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2j**)^[15d]: 无色油状液体, 95.6 mg, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.20~7.16 (m, 1H), 7.12~7.06 (m, 1H), 7.02~6.94 (m, 2H), 2.25 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 161.0 (d, $J=244.4$ Hz), 131.2 (d, $J=4.0$ Hz), 126.6 (d, $J=8.0$ Hz), 126.0 (d, $J=17.2$ Hz), 123.8 (d, $J=3.0$ Hz), 114.8 (d, $J=22.2$ Hz), 83.5, 24.6; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.1; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -116.8.

2-(4-苯基苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2k**): 白色固体, 116.1 mg, 产率 79%. m.p. 61~62 °C (Ref.^[15b] 57~59 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.58~7.55 (m, 2H), 7.49~7.46 (m, 2H), 7.42~7.37 (m, 2H), 7.31~7.24 (m, 3H), 2.33 (s, 2H), 1.24 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 141.2, 137.8, 137.7, 129.4, 128.6, 127.0, 126.9, 126.8, 83.4, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.2.

2-(苯并[1,3]-二氧杂戊环-5-基甲基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2l**)^[19b]: 无色油状液体, 72.1 mg, 产率 55%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.69~6.68 (m, 2H), 6.61 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.88 (s, 2H), 2.21 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 147.4, 144.9, 132.1, 121.4, 109.6, 108.1, 100.5, 83.4, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.0.

2-(4-甲氧基苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2m**)^[15b]: 无色油状液体, 74.4 mg, 产率 60%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.09 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.79 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.22 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 157.1, 130.5, 129.8, 113.7, 83.3, 55.2, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.2.

2-(3-甲氧基苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2n**)^[15b]: 无色油状液体, 67.0 mg, 产率 54%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.14 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.78~6.74 (m, 2H), 6.67 (dd, $J=8.4, 2.8$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.27 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 159.5, 140.1, 129.1, 121.5, 114.6, 110.4, 83.4, 55.0, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.0.

2-(2-甲氧基苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷(**2o**)^[15b]: 无色油状液体, 105.4 mg, 产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.14~7.10 (m, 2H), 6.86~6.82 (m, 1H), 6.79 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.18 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 157.1, 130.4, 127.9, 126.2, 120.4, 109.7, 83.1, 55.0, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.5.

4,4,5,5-四甲基-2-(萘-2-基甲基)-1,3,2-二氧硼烷(**2p**)^[15b]: 白色固体, 111.2 mg, 产率 83%. m.p. 70~71 °C (Ref.^[15b] 67~69 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.78~7.71 (m, 3H), 7.61 (s, 1H), 7.43~7.32 (m, 3H), 2.45 (s, 2H), 1.22 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 136.3, 133.8, 131.5, 128.2, 127.6, 127.5, 127.2, 126.6, 125.6, 124.7, 83.5, 24.7; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.2.

4,4,5,5-四甲基-2-(萘-1-基甲基)-1,3,2-二氧硼烷(**2q**)^[20b]: 无色油状液体, 108.5 mg, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02~7.99 (m, 1H), 7.83~7.80 (m, 1H), 7.67~7.64 (m, 1H), 7.50~7.42 (m, 2H), 7.38~7.32 (m, 2H), 2.69 (s, 2H), 1.19 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 135.6, 133.7, 132.4, 128.5, 126.4, 125.7, 125.3, 125.3, 124.5, 83.5, 24.6; ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) δ : 33.5.

4,4,5,5-四甲基-2-(3-(三氟甲基)苄基)-1,3,2-二氧硼烷(**2r**)^[30]: 无色油状液体, 67.2 mg, 产率 47%. ^1H NMR

(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.44 (s, 1H), 7.39~7.31 (m, 3H), 2.35 (s, 2H), 1.23 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 139.7, 132.4, 130.4 (q, J =31.3 Hz), 128.5, 125.7 (q, J =3.0 Hz), 124.3 (q, J =274.7 Hz), 121.8 (q, J =4.0 Hz), 83.7, 24.7; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 32.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -62.6.

2,2'-(苯基亚甲基)双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷)(**3a**)^[28]: 白色固体, 117.0 mg, 产率 68%. m.p. 88~90 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.27~7.25 (m, 2H), 7.20 (t, J =7.6 Hz, 2H), 7.07 (t, J =7.2 Hz, 1H), 2.30 (s, 1H), 1.23 (s, 12H), 1.21 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 139.5, 129.1, 127.9, 124.1, 83.3, 24.7, 24.6; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 33.1.

2,2'-(4-(叔丁基)苯基)亚甲基)双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷)(**3b**)^[26]: 白色固体, 116.0 mg, 产率 58%. m.p. 128~130 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.23~7.17 (m, 4H), 2.28 (s, 1H), 1.28 (s, 9H), 1.23 (s, 12H), 1.22 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 146.5, 136.0, 128.7, 124.9, 83.2, 34.1, 31.4, 24.7, 24.6; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 33.1.

2,2'-(2-(甲基)苯基)亚甲基)双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷)(**3e**)^[28]: 白色固体, 116.4 mg, 产率 65%. m.p. 55~56 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.44 (d, J =7.6 Hz, 1H), 7.11~7.07 (m, 2H), 7.01~6.97 (m, 1H), 2.39 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.23 (s, 12H), 1.22 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 138.1, 135.7, 129.7, 129.1, 125.7, 124.3, 83.3, 24.7, 24.6, 20.6; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 33.1.

2,2'-(4-碘苯基)亚甲基)双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷)(**3i**): 白色固体, 94.0 mg, 产率 40%. m.p. 184~185 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.50 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.01 (d, J =8.4 Hz, 2H), 2.23 (s, 1H), 1.22 (s, 12H), 1.20 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 139.4, 136.9, 131.3, 89.2, 83.5, 24.7, 24.6; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 32.1; HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₃₀B₂IO₄ [M+H]⁺ 471.1369, found 471.1376.

2,2'-(2-甲氧基苯基)亚甲基)双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷)(**3o**): 白色固体, 142.1 mg, 产率 76%. m.p. 110~111 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.41 (dd, J =7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.08 (td, J =8.0, 1.6 Hz, 1H), 6.85 (td, J =7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.77 (dd, J =8.0, 1.2 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 2.47 (s, 1H), 1.24 (s, 12H), 1.23 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 157.0, 130.0, 128.8, 125.5, 120.4, 109.9, 83.1, 55.2, 24.8, 24.6; ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ : 33.3; HRMS (ESI) calcd for C₂₀H₃₃B₂O₅

[M+H]⁺ 375.2509, found 375.2519.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2**, **3** 的 ¹H NMR、¹³C NMR、¹¹B NMR 和 ¹⁹F 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] (a) Matteson, D. S. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1535.
(b) Matteson, D. S.; Mah, R. W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2599.
- [2] Miyauchi, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [3] Zweifel, G.; Arzoumanian, H.; Whitney, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3652.
- [4] Petasis, N. A.; Akritopoulou, I. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 583.
- [5] (a) Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.-P.; Winters, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933.
(b) Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941.
(c) Evans, D. A.; Katz, J. L.; West, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2937.
- [6] (a) Shi, D.; Xia, C.; Liu, C. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 1718.
(b) Kaiser, D.; Noble, A.; Fasano, V.; Aggarwal, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14104.
(c) Wang, H.; Wu, J.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202061.
- [7] (a) Zhang, F.; Zhou, L.; Yang, K.; Song, Q. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 1013 (in Chinese).
(张锋, 周鹿, 杨凯, 宋秋玲, 有机化学, **2022**, *42*, 1013.)
(b) Jiang, X. M.; Liu, X. R.; Chen, A.; Zou, X. Z.; Ge, J. F.; Gao, D. W. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101463.
- [8] Wang, L.; Zhang, T.; Sun, W.; He, Z.; Xia, C.; Lan, Y.; Liu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5257.
- [9] Casoni, G.; Myers, E.; Aggarwal, V. *Synthesis* **2016**, *48*, 3241.
- [10] Liu, X.; Zhu, Q.; Chen, D.; Wang, L.; Jin, L.; Liu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2745.
- [11] Qi, W. Y.; Zhen, J. S.; Xu, X. H.; Du, X.; Li, Y. H.; Yuan, H.; Guan, Y. S.; Wei, X.; Wang, Z. Y.; Liang, G.; Luo, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5988.
- [12] (a) Zhu, C.; Wang, R.; Falck, J. R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3494.
(b) Yan, L.; Morken, J. P. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3760.
- [13] Xie, Q.; Dong, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8498.
- [14] Hu, Y.; Sun, W.; Zhang, T.; Xu, N.; Xu, J.; Lan, Y.; Liu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 15813.
- [15] (a) Zhao, H.; Tong, M.; Wang, H.; Xu, S. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 3418.
(b) Li, H.; Wang, L.; Zhang, Y.; Wang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2943.
(c) Li, H.; Shangguan, X.; Zhang, Z.; Huang, S.; Zhang, Y.; Wang, J. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 448.
(d) Li, J.; Wang, H.; Qiu, Z.; Huang, C. Y.; Li, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13011.
- [16] (a) Gava, R.; Fernandez, E. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 8013.
(b) Lee, B.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2429.
- [17] (a) Hu, J.; Sun, H.; Cai, W.; Pu, X.; Zhang, Y.; Shi, Z. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 14.
(b) Zhang, H.; Hagihara, S.; Itami, K. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 16796.
- [18] Hu, J.; Zhao, Y.; Shi, Z. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 860.
- [19] (a) Wang, L.; Sun, W.; Liu, C. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 1725.
(b) Mao, L.; Szabo, K. J.; Marder, T. B. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1204.
- [20] (a) Cui, L.-C.; Zhang, Z.-Q.; Lu, X.; Xiao, B.; Fu, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 51932.
(b) Cao, Z.-C.; Luo, F.-X.; Shi, W.-J.; Shi, Z.-J. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1505.
- [21] Bedford, R. B.; Brenner, P. B.; Carter, E.; Gallagher, T.; Murphy, D.

- M.; Pye, D. R. *Organometallics* **2014**, *33*, 5940.
- [22] Shimada, S.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168.
- [23] Larsen, M. A.; Wilson, C. V.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8633.
- [24] Abu Ali, H.; Goldberg, I.; Kaufmann, D.; Burmeister, C.; Srebnik, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 1870.
- [25] Wommack, A. J.; Kingsbury, J. S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3163.
- [26] Palmer, W. N.; Obligacion, J. V.; Pappas, I.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 766.
- [27] Jayasundara, C. R. K.; Sabasovs, D.; Staples, R. J.; Oppenheimer, J.; Smith, M. R.; Maleczka, R. E. *Organometallics* **2018**, *37*, 1567.
- [28] Lee, H.; Lee, Y.; Cho, S. H. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5912.
- [29] Yoshii, D.; Yatabe, T.; Yabe, T.; Yamaguchi, K. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2150.
- [30] Wu, C.; Wu, G.; Zhang, Y.; Wang, J. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 817.

(Cheng, F.)