

可循环使用的 *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐催化缩醛化反应

刘宁宁 陈曦 张青山 武钦佩\*

(北京理工大学化工与环境学院 北京 100081)

**摘要** 在 *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐的催化下,一系列的醛和酮有效地转化为相应的缩醛,反应条件温和. 催化剂的循环使用结果表明催化剂便于回收和再使用,*N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐是可以循环使用的催化剂.

**关键词** 咪唑; 羰基化合物; 缩醛化反应

Acetalization Catalyzed by Reusable *N*-Methylimidazole Trifluoromethyl Sulfonate

Liu, Ningning Chen, Xi Zhang, Qingshan Wu, Qinpei\*

(School of Chemical Engineering and Environments, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** A number of aldehydes and ketones are effectively converted to acetals in the presence of *N*-methylimidazole trifluoromethyl sulfonate. The catalyst can be readily recovered through filtration and reused with high activity.

**Keywords** imidazole; carbonyl; acetalization

缩醛化反应是重要的有机合成反应,其不仅可以在多步反应中用来保护羰基官能团<sup>[1]</sup>,而且,缩醛基团也可以直接参与反应,有些缩醛化合物也是高档香料<sup>[2]</sup>. 缩醛化合物具有令人愉悦的香味,香气持久,香气种类多,化学性能稳定和扩散能力极强的特点,被广泛用于食品、烟草和化妆品. 在酸催化下醛和醇进行缩醛化反应,但是,质子酸催化剂腐蚀设备,而且质子酸和 Lewis 酸催化剂在后处理过程中都产生废水,造成环境污染.

绿色生产是化学工业的发展方向,也是化学工作者努力的方向. 开发可以回收再利用的催化剂是绿色化学的有效途径. 对于缩醛的合成,已报道的可重复利用的催化剂有活化硅胶<sup>[3]</sup>、金属催化剂<sup>[4]</sup>、有机小分子类催化剂<sup>[5]</sup>、天然产物催化剂<sup>[6]</sup>、金属盐<sup>[7]</sup>、固体超强酸<sup>[8]</sup>、分子筛<sup>[9]</sup>、离子液体<sup>[10]</sup>、9,10-环氧十八烷甲酸酯<sup>[11]</sup>、邻苯二磺酰胺<sup>[12]</sup>、磷钨酸<sup>[13]</sup>等. 2004年,邓友全等<sup>[14]</sup>合成了一系列含咪唑离子液体类催化剂,在温和条件下催化醛类化合物的缩醛化反应效率较高,但是对酮类化合物的缩醛化效率较低. 2012年,Shaterian等<sup>[15]</sup>用纤维素负载的硫酸作为催化剂制备缩醛化合物,原料易得,可重

复利用. 我们探索了 1-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(MIOTf)催化缩醛化反应的条件,并研究了其循环利用的可能性.

## 1 结果与讨论

## 1.1 反应条件的优化

在室温下,MIOTf (20 mol%)催化对硝基苯甲醛与 2,2-二甲基-1,3-丙二醇反应,在甲苯溶液中没有产物生成(表 1, Entry 1). 加热回流 1 h,层析柱分离纯化,缩醛的得率为 93%. 在乙腈和正己烷溶液中反应,得率分别为 31%和 91%(表 1, Entries 4, 5). 催化剂用量为 10 mol%,加热回流 4 h,缩醛的得率为 95%(表 1, Entry 7). 因此,反应条件为催化剂 MIOTf 用量为 10 mol%, 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(1.2 equiv.), 甲苯溶液中回流.

## 1.2 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛化反应

在 *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐催化下,一系列的醛酮与 2,2-二甲基-1,3-丙二醇反应,所得缩醛产物列于表 2.

表 2 中的结果表明含有硝基、氯、醛基取代基的苯

\* E-mail: qpwu@bit.edu.cn

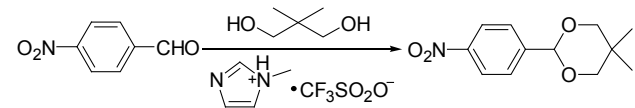
Received March 18, 2014; revised March 30, 2014; published online April 5, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 211720190).

国家自然科学基金(No. 211720190)资助项目.

表 1 反应条件的优化<sup>a</sup>

Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	<i>n</i> (醛)/ <i>n</i> (醇)	Solvent	NMI/mol%	Time/h	Yield <sup>c</sup> /%
1	1 : 1.2	Toluene	20	12	0 <sup>b</sup>
2	1 : 1.2	Toluene	20	1	93
3	1 : 1.2	Toluene	20	2	94
4	1 : 1.2	CH <sub>3</sub> CN	20	10	31
5	1 : 1.2	<i>n</i> -Hexane	20	6	91
7	1 : 1.2	Toluene	10	4	95

<sup>a</sup> 反应条件: 对硝基苯甲醛(1.51 g, 10 mmol); 甲苯(8.0 mL), MIOTf, 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(1.2 equiv.), 加热回流; <sup>b</sup> 室温反应; <sup>c</sup> 层析柱分离产率.

甲醛, 生成相应缩醛的产率均在 90%以上, 其中邻、对和间硝基苯甲醛对应产物的产率分别为 99%, 98%和 92%. 3-溴苯甲醛的反应得率为 77%. 对氟苯甲醛在 1 h 内反应完全, 但是有副产物生成导致得率较低; 香草醛和肉桂醛可以顺利转化为相应的缩醛(表 2, Entries 11, 12), 这表明官能团酚羟基和双键在反应中不受影响. 对于环己酮、环戊酮的缩醛化反应, 相应的缩醛产物的得率分别为 80%和 50%(表 2, Entries 13, 14); 对硝基苯乙酮对应的产率为 64%(表 2, Entry 15).

### 1.3 二甲氧基缩醛的合成

用 *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐催化醛与原甲酸三甲酯反应, 在甲醇中回流, 反应结果列于表 3. 结果表明醛和酮都可以缩醛化, 产率高于 70%. 吸电子基团和供电子基团对产率的影响不大. 对苯二甲醛的两个醛基都发生了缩醛化反应, 得率为 88%. 在相似的反应条件下, 酮羰基也可以生成相关的缩酮产物(表 3, Entries 10, 11), 通常难以发生缩醛化反应的二苯甲酮也转化为相应的二甲氧基缩酮(表 3, Entry 12), 得率 80%.

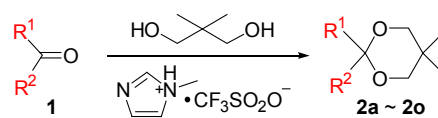
### 1.4 催化剂的回收再利用

以合成对硝基苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛为例, 研究 *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐的回收再利用. 取对硝基苯甲醛(3.02 g, 20 mmol)、甲苯(16 mL)、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(2.91 g, 26 mmol)和催化剂(928 mg, 2 mmol)加热回流 1 h, 冷却至室温, 过滤, 用少量乙醚洗涤催化剂, 催化剂的回收率 95%. 将回收的催化剂再用于催化缩醛化反应, 这样重复操作 4 次, 实验结果见图 1.

催化剂经过 4 轮的回收与再利用, 每次回收的催化剂直接投入反应溶液, 没有作任何处理. 实验结果表明催化剂的平均回收率高于 90%, 说明该催化剂便于回收. 循环使用 4 次, 反应时间分别为 3.5, 6, 7.5 和 8 h; 反应时间依次增长, 表明回收的催化剂的催化效率略有降

表 2 醛酮与 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的缩醛化反应<sup>a</sup>

Table 2 Synthesis of dimethyl-1,3-propanediol acetals catalyzed by MIOTf

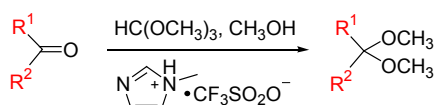


Entry	Aldehyde	Product	Time/h	Yield <sup>b</sup> /%
1		<b>2a</b>	1.0	72
2		<b>2b</b>	1.0	98
3		<b>2c</b>	2.5	92
4		<b>2d</b>	1.5	99
5		<b>2e</b>	3.0	90
6		<b>2f</b>	4.5	77
7		<b>2g</b>	1.0	60
8		<b>2h</b>	2.0	73
9		<b>2i</b>	5.5	98
10		<b>2j</b>	6.5	74
11		<b>2k</b>	7.0	73
12		<b>2l</b>	2.5	75
13		<b>2m</b>	1.0	80
14		<b>2n</b>	4.5	50
15		<b>2o</b>	9.0	64

<sup>a</sup> 反应条件: 醛(酮)(10.0 mmol), 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(12.0 mmol), 甲醇(5.0 mL), *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(1.0 mmol), 回流. <sup>b</sup> 柱层析分离产率.

表3 醛酮与原甲酸三甲酯的缩醛化反应<sup>a</sup>

Table 3 Synthesis of dimethoxy acetals catalyzed by MIOTf



Entry	Aldehyde	Product	Time/h	Yield <sup>b</sup> /%
1		<b>3a</b>	1	82
2		<b>3b</b>	1.5	89
3		<b>3c</b>	1.5	71
4		<b>3d</b>	1	70
5		<b>3e</b>	1	83
6		<b>3f</b>	8	88
7		<b>3g</b>	7	75
8		<b>3h</b>	2	73
9		<b>3i</b>	2	83
10		<b>3j</b>	5	91
11		<b>3k</b>	5	85
12		<b>3l</b>	8	80

<sup>a</sup> 反应条件: 醛(酮)(10.0 mmol), 原甲酸三甲酯(12.0 mmol), 甲醇(5.0 mL), *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(1.0 mmol), 回流. <sup>b</sup> 柱层析分离产率.

低, 也有可能是回收后导致催化剂量减少. 使用回收催化剂, 4次循环反应, 缩醛产品的得率也都高于89%, 可见, *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐的催化活性较稳定, 可以回收利用, 是可以回收再使用的催化剂.

## 2 结论

实验结果表明 *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐可以有效

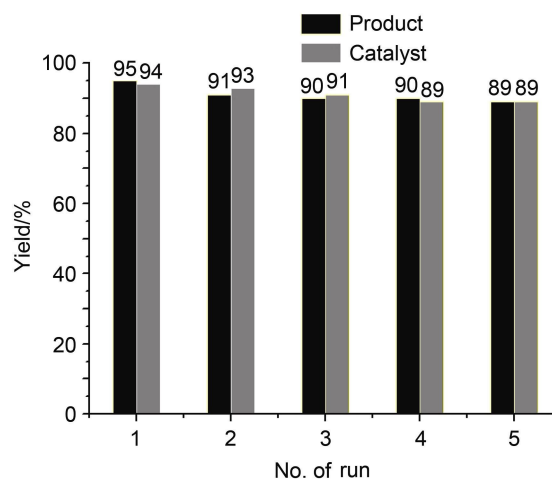


图1 催化剂的回收和重复利用

Figure 1 Reusability of the catalyst

地催化醛和酮的缩醛化反应, 反应条件温和; 催化剂的回收和重复使用方便, 是可以重复使用的催化剂.

## 3 实验部分

### 3.1 仪器与试剂

所有试剂均为市售分析纯或化学纯商品, 未进一步纯化. 核磁共振氢谱采用 Varian mercury-plus 400 型核磁共振仪记录, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标.

### 3.2 实验方法

#### 3.2.1 催化剂 1-甲基咪唑三氟甲磺酸盐的制备方法

冰水浴中, 把三氟甲磺酸(27.2 mL, 200.0 mmol)的二氯甲烷溶液逐滴加入到 *N*-甲基咪唑(16.0 mL, 200.0 mmol)的干燥的二氯甲烷(25.0 mL)溶液, 0 °C 下搅拌 20 min. 过滤, 用二氯甲烷-乙醚混合溶剂重结晶, 得到无色晶体. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.66~7.68 (m, 2H), 9.03 (s, 1H).

#### 3.2.2 与 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的反应

把 *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(232 mg, 1.0 mmol)加入到羰基化合物(10.0 mmol)和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(1.25 g, 12.0 mmol)的甲苯(8.0 mL)溶液中, 搅拌下加热回流, TLC 跟踪, 反应完全后停止加热, 冷却至室温, 过滤除去催化剂, 将液相浓缩, 用硅胶柱分离纯化, 得到目标产物.

苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2a**)<sup>[16]</sup>: 产率 72%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.66 (d, *J*=10.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (d, *J*=10.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.40 (s, 1H, CH), 7.26~7.39 (m, 3H, ArH), 7.50~7.52 (m, 2H, ArH).

对硝基苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2b**)<sup>[16]</sup>: 产率 98%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s,

3H, CH<sub>3</sub>), 3.69 (d,  $J=10.4$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.81 (d,  $J=10.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.49 (s, 1H, CH), 7.68~7.70 (m, 2H, ArH), 8.23~8.26 (m, 2H, ArH).

间硝基苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2c**)<sup>[17]</sup>: 产率 92%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.68 (d,  $J=10.4$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.80 (d,  $J=10$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.47 (s, 1H, CH), 7.55 (t,  $J=8.0$  Hz, 1H, ArH), 7.84 (d,  $J=8$  Hz, 1H, ArH), 8.019~8.23 (m, 1H, ArH), 8.39 (q,  $J=2$  Hz, 1H, ArH).

邻硝基苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2d**)<sup>[17]</sup>: 产率 99%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.68 (d,  $J=10.4$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (d,  $J=11.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.99 (s, 1H, CH), 7.48~7.50 (m, 1H, ArH), 7.61~7.64 (m, 1H, ArH), 7.83~7.85 (m, 1H, ArH), 7.86~7.94 (m, 1H, ArH).

对氯苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2e**)<sup>[17]</sup>: 产率 90%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.64 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.76 (d,  $J=10.4$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.36 (s, 1H, CH), 7.33~7.35 (m, 2H, ArH), 7.43~7.45 (m, 2H, ArH).

3-溴苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2f**)<sup>[17]</sup>: 产率 77%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.62~3.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75~3.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.35 (s, 1H, CH), 7.24 (d,  $J=8$  Hz, 1H, ArH), 7.41~7.48 (m, 2H, ArH), 7.68 (t,  $J=2$  Hz, 1H, ArH).

4-氟苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2g**)<sup>[16]</sup>: 产率 60%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.65 (d,  $J=10.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.76 (d,  $J=11.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.37 (s, 1H, CH), 7.03~7.07 (m, 2H, ArH), 7.47~7.50 (m, 1H, ArH).

2,4-二氯苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2h**)<sup>[16]</sup>: 产率 73%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.67 (d,  $J=11.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (d,  $J=11.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.66 (s, 1H, CH), 7.28 (dd,  $J=2.0, 8.4$  Hz, 1H, ArH), 7.36 (d,  $J=2$  Hz, 1H, ArH), 7.67 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H, ArH).

对二苯甲醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2i**)<sup>[18]</sup>: 产率 98%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.80 (s, 6H, 2 $\times$ CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 6H, 2 $\times$ CH<sub>3</sub>), 3.64 (d,  $J=10.7$  Hz, 4H, 2 $\times$ CH<sub>2</sub>), 3.76 (d,  $J=11.2$  Hz, 4H, 2 $\times$ CH<sub>2</sub>), 5.40 (s, 1H, CH), 7.51 (s, 4H, ArH).

胡椒醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2j**)<sup>[19]</sup>: 产率 74%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.62 (d,  $J=11.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (d,  $J=11.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.30 (s, 1H, CH), 5.94 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.79 (d,  $J=$

8.0 Hz, 1H, ArH), 6.96 (dd,  $J=1.6, 8$  Hz, 1H, ArH), 7.02 (d,  $J=1.4$  Hz, 1H, ArH).

肉桂醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2k**)<sup>[17]</sup>: 产率 73%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.56 (d,  $J=10.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.70 (d,  $J=11.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.03 (dd,  $J=0.8, 4.8$  Hz, 1H, CH), 6.23 (dd,  $J=4.8, 16$  Hz, 1H, =CH), 6.78 (d,  $J=16$  Hz, 1H, =CH), 7.24~7.32 (m, 3H, ArH), 7.39~7.41 (m, 2H, ArH).

香草醛 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩醛(**2l**)<sup>[17]</sup>: 产率 75%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.63 (d,  $J=10.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (d,  $J=10.6$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.32 (s, 1H, CH), 5.65 (s, 1H, OH), 6.88 (d,  $J=8.1$  Hz, 1H, ArH), 6.98 (t,  $J=5.6$  Hz, 1H, ArH), 7.04 (d,  $J=1.6$  Hz, 1H, ArH).

环己酮 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩酮(**2m**)<sup>[17]</sup>: 产率 80%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.96 (s, 6H, CH<sub>3</sub> $\times$ 2), 1.39~1.43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48~1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub> $\times$ 2), 1.72~1.86 (m, 4H, CH<sub>2</sub> $\times$ 2), 3.51 (s, 4H, CH<sub>2</sub> $\times$ 2).

环戊酮 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩酮(**2n**)<sup>[17]</sup>: 产率 50%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.97 (s, 6H, CH<sub>3</sub> $\times$ 2), 1.64~1.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub> $\times$ 2), 1.86~1.89 (m, 4H, CH<sub>2</sub> $\times$ 2), 3.48 (s, 4H, 2 $\times$ CH<sub>2</sub>).

对硝基苯乙酮 2,2-二甲基-1,3-丙二醇缩酮(**2o**)<sup>[17]</sup>: 产率 64%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.33 (d,  $J=10.9$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.45 (dd,  $J=11.3, 1.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.61~7.63 (m, 2H, ArH), 8.23~8.26 (m, 2H, ArH).

### 3.2.3 与原甲酸三甲酯的反应

将羰基化合物(10.0 mmol)溶于甲醇中(5.0 mL), 加入原甲酸三甲酯(1.2 mL, 12.0 mmol), 再加入 *N*-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(232 mg, 1.0 mmol), 加热回流, 反应用 TLC 跟踪, 待反应完全后停止加热, 冷却至室温, 减压浓缩. 残余物溶于二氯甲烷, 用饱和碳酸氢钠溶液洗涤, 收集有机相, 用饱和食盐水洗涤, 再加入无水硫酸镁干燥, 硅胶柱分离纯化产物.

对硝基苯甲醛二甲氧基缩醛(**3a**)<sup>[20]</sup>: 产率 82%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.34 (s, 6H, CH<sub>3</sub> $\times$ 2), 5.48 (s, 1H, CH), 7.63~7.66 (m, 2H, ArH), 8.22~8.25 (m, 2H, ArH).

间硝基苯甲醛二甲氧基缩醛(**3b**)<sup>[20]</sup>: 产率 89%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub> $\times$ 2), 5.49 (s, 1H, CH), 7.56 (t,  $J=8.0$  Hz, 1H, ArH), 7.80 (d,  $J=7.6$  Hz, 1H, ArH), 8.18~8.21 (m, 1H, ArH), 8.35 (s, 1H, ArH).

邻硝基苯甲醛二甲氧基缩醛(**3c**)<sup>[21]</sup>: 产率 71%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub> $\times$ 2), 5.93 (s, 1H, CH), 7.48~7.50 (m, 1H, ArH), 7.59~7.63 (m, 1H, ArH),

7.80~7.84 (m, 2H, ArH).

对氯苯甲醛二甲氧基缩醛(**3d**)<sup>[20]</sup>: 产率 70%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.31 (s, 6H, CH<sub>3</sub>×2), 5.38 (s, 1H, CH), 7.33~7.35 (m, 2H, ArH), 7.37~7.40 (m, 2H, ArH).

2,4-二氯苯甲醛二甲氧基缩醛(**3e**)<sup>[20]</sup>: 产率 83%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.37 (s, 6H, CH<sub>3</sub>×2), 5.58 (s, 1H, CH), 7.27 (dd, *J*=1.8, 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.39 (d, *J*=2.1 Hz, 1H, ArH), 7.56 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, ArH).

对二苯甲醛二甲氧基缩醛(**3f**)<sup>[22]</sup>: 产率 88%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.33 (s, 12H, CH<sub>3</sub>×4), 5.40 (s, 2H, CH×2), 7.46 (s, 4H, ArH).

胡椒醛二甲氧基缩醛(**3g**)<sup>[23]</sup>: 产率 75%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.31 (s, 6H, CH<sub>3</sub>×2), 5.29 (s, 1H, CH), 5.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.79 (d, *J*=7.9 Hz, 1H, ArH), 6.90~6.94 (m, 2H, ArH).

对甲基苯甲醛二甲氧基缩醛(**3h**)<sup>[20]</sup>: 产率 73%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 6H, CH<sub>3</sub>×2), 5.36 (s, 1H, CH), 7.17 (d, *J*=8.1 Hz, 2H, ArH), 7.77 (d, *J*=8.1 Hz, 2H, ArH).

对甲氧基苯甲醛二甲氧基缩醛(**3i**)<sup>[20]</sup>: 产率 83%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>×2), 3.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.34 (s, 1H, CH), 5.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.86~6.89 (m, 2H, ArH), 7.34~7.36 (m, 2H, ArH).

对硝基苯乙酮二甲氧基缩酮(**3j**)<sup>[23]</sup>: 产率 91%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>×2), 7.66 (d, *J*=8.8 Hz, 2H, ArH), 8.19 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH).

溴苯乙酮二甲氧基缩酮(**3k**)<sup>[24]</sup>: 产率 85%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>×2), 3.63 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.33~7.39 (m, 3H, ArH), 7.49~7.52 (m, 2H, ArH).

二苯甲酮二甲氧基缩酮(**3l**)<sup>[23]</sup>: 产率 80%; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>×2), 7.27~7.35 (m, 6H, ArH), 7.53~7.58 (m, 4H, ArH).

**辅助材料(Supporting Information)** 化合物 **2a**~**2o** 和 **3a**~**3l** 的氢谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

## References

- [1] (a) Zhang, Q.; Deng, C.; Fang, L.; Xu, W.; Zhao, Q.; Zhang, J.; Wang, Y.; Lei, X. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 355.  
(b) Meskens, F. A. J. *Synthesis* **1981**, 501.  
(c) Shen, Y. X.; Jiang, H. F.; Wang, C. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 782 (in Chinese).  
(d) 申艳霞, 江焕峰, 汪朝阳, 有机化学, **2008**, *28*, 782.  
(e) Liu, H.; Wu, Q.; Chen, X.; Xi, X.; Zhang, Q.; Li, Y. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2342.  
(f) Wu, Q.; Xi, X.; Chen, X.; Li, H.; Zhang, Q.; Li, Y. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 1962.

- (g) Du, T.; Wu, Q.; Liu, H.; Chen, X.; Shu, Y.; Xi, X.; Zhang, Q.; Li, Y. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1096.  
(h) Liu, N.; Yang, L.; Wang, J.; Chen, X.; Wu, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, DOI: 10.6023/cjoc201401038 (in Chinese).  
(i) 刘宁宁, 杨玲, 王金棒, 陈雪, 武钦佩, 有机化学, **2014**, DOI: 10.6023/cjoc201401038.)  
[2] (a) Johnson, W. S.; Harbert, C. A.; Stipanovic, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5279.  
(b) Johnson, W. S.; Harbert, C. A.; Ratcliffe, B. E.; Stipanovic, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6188.  
(c) Bartlett, P. A.; Johnson, W. S.; Elliott, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2088.  
(d) Mori, A.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5444.  
[3] (a) Gasparini, F.; Giovannoli, M.; Misiti, D.; Palmieri, G. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1491.  
(b) Yamada, Y.; Qiao, K.; Bao, Q.; Tomida, D.; Nagao, D.; Konno, M.; Yokoyama, C. *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 227.  
[4] (a) Williams, D. B. G.; Lawton, M. C. *Green Chem.* **2008**, *10*, 914.  
(b) Ono, F.; Inatomi, Y.; Tada, Y.; Mori, M.; Sato, T. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 96.  
[5] (a) Gopinath, R.; Haque, S. J.; Patel, B. K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5842.  
(b) Procuranti, B.; Connon, S. *J. Org. Lett.* **2008**, *10*, 4935.  
[6] Ponde, D. E.; Deshpande, V. H.; Bulbule, V. J.; Sudalai, A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1058.  
[7] Qiao, Q.; Deng, Y. Q. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 528 (in Chinese).  
(乔焜, 邓友全, 化学学报, **2002**, *60*, 528.)  
[8] Dutta Chowdhury, A.; Kumar Lahiri, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3448.  
[9] Mickelsen, K. J.; Tajc, C. M.; Greenwood, K. R.; Browder, C. C. *Synth. Commun.* **2011**, *42*, 186.  
[10] (a) Zulfiqar, F.; Kitazume, T. *Green Chem.* **2000**, *2*, 296.  
(b) Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962.  
(c) Imrie, C.; Elago, E. R. T.; McClelland, C. W.; Williams, N. *Green Chem.* **2002**, *4*, 159.  
[11] Doll, K. M.; Erhan, S. Z. *Green Chem.* **2008**, *10*, 712.  
[12] Barbero, M.; Cadamuro, S.; Dughera, S.; Venturello, P. *Synthesis* **2008**, 1379.  
[13] Tayeb, R. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 2273.  
[14] Li, D.; Shi, F.; Peng, J.; Guo, S.; Deng, Y. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3582.  
[15] Shaterian, H. R.; Rigi, F. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 695.  
[16] Madabhushi, S.; Mallu, K. K. R.; Chinthala, N.; Beeram, C. R.; Vangipuram, V. S. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 697.  
[17] Eshghi, H.; Rahimizadeh, M.; Saberi, S. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2460.  
[18] Hamada, N.; Kazahaya, K.; Shimizu, H.; Sato, T. *Synlett* **2004**, 1074.  
[19] Zou, J. Z.; Yi, F. P.; Zhang, L. R.; Wang, Z. *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 6643.  
[20] Kumar, R.; Chakraborti, A. K. *Tetrahedron Lett* **2005**, *46*, 8319.  
[21] Kumar, R.; Kumar, D.; Chakraborti, A. K. *Synthesis* **2007**, 299.  
[22] Clerici, A.; Pastori, N.; Porta, O. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15679.  
[23] Lee, S. H.; Lee, J. H.; Yoon, C. M. *Tetrahedron Lett* **2002**, *43*, 2699.  
[24] Zhu, W.; Li, Z. Z.; Yao, L. L.; Zhen, Z. B.; Zou, X. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1146. (in Chinese).  
(朱伟, 李志洲, 姚璐璐, 郑祖彪, 邹新琢, 有机化学, **2012**, *32*, 1146.)  
(Li, L.; Fan, Y.)