

吴青,张永江,田欣哲,等.以苄醇和亚铁氰化钾为原料的芳腈合成新方法研究[J].江西师范大学学报(自然科学版),2022,46(1):87-92.

WU Qing,ZHANG Yongjiang,TIAN Xinzhe,et al.The study on a new method for the synthesis of aromatic nitriles with benzyl alcohols and $K_4[Fe(CN)_6]$ as the raw materials[J].Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science),2022,46(1):87-92.

文章编号:1000-5862(2022)01-0087-06

以苄醇和亚铁氰化钾为原料的芳腈合成新方法研究

吴青¹,张永江²,田欣哲^{3*},郑先福³

(1.洛阳市质量计量检测中心,河南 洛阳 471000;2.河南中烟工业有限责任公司洛阳卷烟厂,河南 洛阳 471003;

3.河南农业大学理学院,河南 郑州 450002)

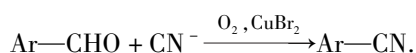
摘要:该文以 Cu_2O 为催化剂,实现了苄醇与亚铁氰化钾的新反应,为芳腈的合成提供了一种经济有效的新方法.该方法优化了溶剂、催化剂、温度、氧气压强等反应条件,并在最佳反应条件下合成了16个芳腈化合物,分离产率为62%~87%.该文提出了该反应的机理:苄醇首先发生需氧氧化脱氢生成芳基甲醛,然后转化为芳腈.与文献报道的方法相比,该方法使用的反应物苄醇价格更便宜,且 Cu_2O 为多相催化剂,重复使用性能良好,降低了反应成本.

关键词:苄醇;亚铁氰化钾;氧化亚铜;芳腈

中图分类号:O 621 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2022.01.12

0 引言

芳腈是一类重要的有机化合物,它们不仅是一些医药、农药和材料的结构单元^[1],而且能够用于合成胺、酰胺、羧酸及N-杂环化合物^[2-3].因此,化学界对芳腈的合成高度关注,并以芳基卤^[4-5]、芳基胺^[6]、芳基酰胺^[7-8]、芳基肟^[9]、芳基酮^[10]、芳基硼酸^[11]、芳基磺酰氯^[12]、芳基乙酸^[13]、芳基醛^[14]、苄醇^[15]等为反应底物,发展了众多合成芳腈的方法.在这些合成方法中,氰离子经历三键断裂提供氮源是一个颇具挑战性的课题.2016年,Wu Qian等^[16]基于铜促进氰离子中三键的完全断裂,以芳基醛和 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为反应物,实现了芳腈的合成,其反应机理为

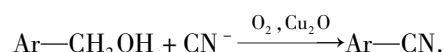


Gu Lijin等^[17]报道了芳基乙酮与 $CuCN$ 的反应,其反应机理为



Xing Aiping等^[18]以 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为氮源,将该方法拓展到芳基乙酸向芳腈的转化反应中.

与芳基醛、芳基乙酮、芳基乙酸相比,苄醇的反应具有更大挑战性,而且该原料往往较为便宜易得;但至今鲜见以苄醇和 $K_4[Fe(CN)_6]$ 为原料进行芳腈合成的报道.因此,本文试图将该方法拓展到苄醇向芳腈的转化中,反应机理为



实验发现在氧化亚铜催化和氧气存在的条件下, $K_4[Fe(CN)_6]$ 中的碳-氮三键能够发生完全断裂,使苄醇发生需氧氧化并转化为芳腈,这为一系列芳腈的合成提供一种经济有效的新方法.与相关方法相比,本文方法把反应物扩展到价格较便宜的苄醇,并且使用的催化剂 Cu_2O 为多相催化剂,循环使用性能良好.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器:上海仪电物理光学仪器有限公司 WRR-Y

收稿日期:2021-05-05

基金项目:国家自然科学基金(21603060),河南省自然科学基金(212300410358)和河南省科技攻关课题(212102310372)资助项目.

通信作者:田欣哲(1977—),女,河南平顶山人,副教授,博士,主要从事有机合成方法学的研究. E-mail:zzutxz@126.com

型显微熔点仪; Bruker 400 MHz 型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标); 日本岛津 QP2020NX 气相色谱-质谱联用仪; Varian CP-3800 型气相色谱仪(CP-WAX 57CB 毛细管柱)。

试剂: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、二甲基亚砜(DMSO)及所有苄醇类试剂均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氧化亚铜、溴化亚铜、均四甲基苯, 购自百灵威科技有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 芳腈的合成

在 40 mL 高压反应釜中加入 0.5 mmol 芳基甲醇、0.75 mmol $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.5 mmol Cu_2O 和 2 mL DMSO, 并向反应釜中充氧气, 使瓶内气压达到 1.5 MPa。然后在 140 °C 下磁力搅拌反应 40 h。在反应结束后冷却至室温, 加入均四甲基苯内标物, 进行气相色谱分析, 确定产物的气相内标的产率。另一个平行实验经硅胶柱层析纯化得芳腈(洗脱剂: $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯}) = (10 \sim 20)/1$), 产物结构通过 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征。

2 结果与讨论

2.1 溶剂和催化剂对反应的影响

在 1.5 MPa 氧气和 CuCl 为催化剂的条件下, 考察了一系列溶剂的效果(见表 1)。从表 1 可以看出: 溶剂的类型对反应有着重要的影响。当以环己烷为溶剂时, 仅有少量的苯甲醛生成, 几乎没有得到目标产物苯腈(序号 1)。当以甲苯和环氧乙烷为溶剂时, 得到的主产物是苯甲醇, 苯腈的产率分别仅有 9% 和 16% (序号 2 和序号 3)。当以四氢呋喃为溶剂时, 主产物是苯甲酸。当以乙腈和 DMF 为溶剂时苯腈的产率分别为 27% 和 31% (序号 4 和序号 5)。在筛选的溶剂中以 DMSO 的效果最好(序号 7), 苯腈的产率为 49%, 副产物主要是苯甲酰胺。接着考察了不同的铜盐对反应的影响(见表 1)。当以 CuBr 为催化剂时, 苯腈的产率为 41% (序号 8); CuBr_2 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 等 2 价铜盐也能催化该反应的进行(序号 9 ~ 13)。按照常理, 与均相催化剂相比, 多相催化剂的分散度低, 催化效率往往低于均相催化剂的。然而, 在该反应中难以溶解的 CuO 和 Cu_2O 却比铜盐效果更好。其中 Cu_2O 是最佳催化剂, 当以 Cu_2O 作催化剂时苯腈的产率最高(73%, 序号 15)。

表 1 溶剂和催化剂对反应的影响

序号	溶剂	催化剂	产率/%
1	环己烷	CuCl	0
2	甲苯	CuCl	9
3	环氧乙烷	CuCl	16
4	四氢呋喃	CuCl	12
5	乙腈	CuCl	27
6	DMF	CuCl	31
7	DMSO	CuCl	49
8	DMSO	CuBr	41
9	DMSO	CuBr_2	38
10	DMSO	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45
11	DMSO	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22
12	DMSO	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27
13	DMSO	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	43
14	DMSO	CuO	61
15	DMSO	Cu_2O	73

注: 反应条件为 0.5 mmol 苯甲醇、0.75 mmol $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.5 mmol 催化剂、2 mL 溶剂、1.5 MPa O_2 、140 °C, 40 h; 产率由气相色谱分析确定, 以均四甲基苯为内标。

2.2 反应温度和氧气压强条件的优化

以 Cu_2O 为催化剂, 考察了不同温度对反应的影响, 结果如表 2 所示。140 °C 是最佳反应温度(序号 5), 该温度低于相关文献使用的温度^[16], 如以芳基醛和铁氰化钾为原料合成芳腈的反应需要 150 °C 的反应温度。当反应温度降低到 120 °C 时, 苯腈的产率仅为 32% (序号 4); 当继续降低反应温度到 100 °C 时, 反应几乎不发生(序号 3); 当提高温度到 160 °C 时, 苯甲醇能够转化完全, 但目标产物的产率却降到 65% (序号 6)。这主要归因于过高的反应温度会导致较多苯甲酰胺副产物的生成。接着考察了氧气压强对反应的影响。从表 2 可以看出: 1.5 MPa 压强的

表 2 温度和氧气压强的优化

序号	温度/°C	O_2 压强/MPa	产率/%
1	60	1.5	0
2	80	1.5	0
3	100	1.5	5
4	120	1.5	32
5	140	1.5	73
6	160	1.5	65
7	140	0.5	37
8	140	1.0	68
9	140	2.0	72
10	140	3.0	75
11	140	4.0	73

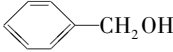
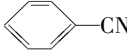
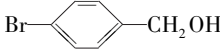
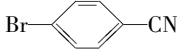
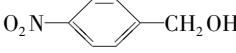
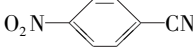
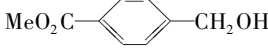
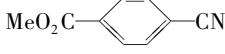
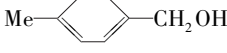
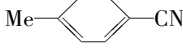
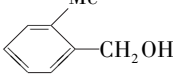
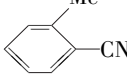
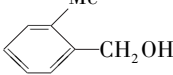
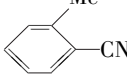
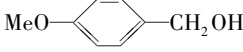
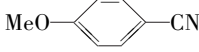
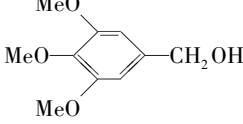
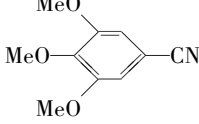
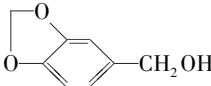
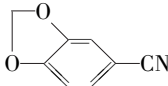
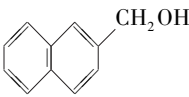
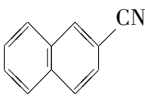
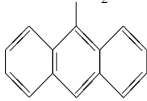
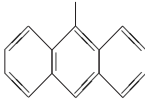
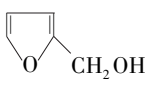
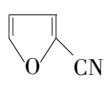
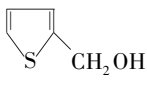
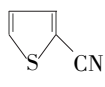
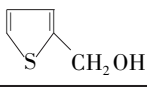
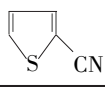
注: 反应条件为 0.5 mmol 苯甲醇、0.75 mmol $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.5 mmol Cu_2O 、2 mL DMSO、 O_2 、40 h; 产率由气相色谱分析确定, 以均四甲基苯为内标。

氧气能够满足反应的需要,苯腈的产率为 73% (序号 5). 若氧气压强低于 1.5 MPa 则会导致苯腈产率降低(序号 7 和序号 8);若把氧气压强从 1.5 MPa 提高到 2.0 MPa、3.0 MPa 和 4.0 MPa 时,目标产物的产率几乎保持不变(序号 9 ~ 11).

2.3 不同结构苄醇的反应

在最佳反应条件下,考察了一系列苄醇的反应,所获产物芳腈的分离产率如表 3 所示. 当以苯甲醇为底物时,苯腈的分离产率为 69% (序号 1),该产率明显低于在相同反应条件下的气相产率. 这主要

表 3 一系列苄醇的反应

编号	底物	产物	分离产率/%
1			69
2			71
3			70
4			65
5			76
6			41
7 *			53 **
8			73
9			68
10			85
11			87
12			77
13			63 **
14			39 **
15 *			55 **

注:反应条件为 0.5 mmol 苄醇,0.75 mmol $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$,0.5 mmol Cu_2O ,2 mL DMSO,1.5 MPa O_2 ,140 $^{\circ}C$,反应 40 h; * 表示反应温度为 150 $^{\circ}C$; ** 表示由气相色谱分析确定,以均四甲基苯为内标.

归因于苯腈沸点较低,在分离过程中容易挥发损失. 总之,反应能够容忍溴基、硝基、烷基、烷氧基、酯基等基团的存在(序号2~10),反应的副产物主要是芳基酰胺. 芳环的电子效应似乎对反应影响不大,在羟甲基的对位带有吸电子或给电子基团2种情况下,得到类似产率(序号2~8). 在邻甲基苯甲醇的反应中,腈类产物的产率为41%(序号6);而反应点位阻较大的对甲基苯甲醇给出较高的产率(76%,序号5). 这说明该反应对位阻效应具有一定的敏感度. 2-萘甲醇和9-蒽甲醇也能有效地发生氧化,目标产物的产率分别为87%和77%(序号11和序号12). 考察了杂环类芳基甲醇的反应,其中1-呋喃甲醇和1-噻吩甲醇是有效的底物,芳腈产物的产率分别为63%和55%(序号13和序号15).

接下来给出表3各产物的具体图谱数据.

苯腈(序号1): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71 \sim 7.56$ (m, 3H), 7.48 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.8, 132.1, 129.2, 118.9, 112.4$.

4-溴苯腈(序号2): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.65$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.6, 132.8, 128.2, 118.2, 111.4$.

4-硝基苯腈(序号3): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.36 \sim 8.43$ (m, 2H), $8.06 \sim 7.76$ (m, 2H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.5, 124.3, 118.4, 116.8$.

4-氰基苯甲酸甲酯(序号4): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.16$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.98 (s, 3H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.4, 133.9, 132.2, 130.1, 118.0, 116.4, 52.7$.

4-甲基苯腈(序号5): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.7, 132.1, 129.0, 119.2, 109.3, 21.9$.

2-甲基苯腈(序号6和序号7): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71 \sim 7.53$ (m, 1H), $7.52 \sim 7.37$ (m, 1H), $7.36 \sim 7.14$ (m, 2H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.9, 132.7, 132.5, 130.2, 126.2, 118.1, 112.8, 20.5$.

4-甲氧基苯腈(序号8): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.61$ (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.88 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.9, 134.0, 119.2, 114.8, 104.0, 55.6$.

3,4,5-三甲氧基苯腈(序号9): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.88$ (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 3.91 (m, $3.92 \sim 3.89$, 9H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.6, 142.4, 119.0, 109.5, 106.7, 61.1, 56.4$.

3,4-亚甲二氧基苯腈(序号10): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.23$ (dd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.89 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.6, 148.1, 128.2, 118.9, 111.4, 109.2, 105.0, 102.2$.

2-萘腈(序号11): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.25$ (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.71 (dd, $J = 7.9, 7.1$ Hz, 1H), 7.64 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.3, 132.9, 132.7, 132.4, 128.7, 128.6, 127.6, 125.2, 125.0, 117.9, 110.2$.

9-蒽基腈(序号12): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.67$ (s, 1H), 8.42 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.73 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.2, 132.7, 130.6, 128.9, 126.3, 125.2, 117.2, 105.4$.

2-氰基呋喃(序号13): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.59$ (s, 1H), 7.10 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.54 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.5, 126.1, 122.1, 111.6$.

2-氰基噻吩(序号14和序号15): ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.66 \sim 7.51$ (m, 2H), 7.08 (dd, $J_1 = 5.0$ Hz, $J_2 = 3.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.57, 132.92, 127.81, 114.32, 109.63$.

2.4 反应机理的研究

在表1的反应中能够检测到苯甲醛的生成,而且在图1(a)中实验结果表明苯甲醛能有效地转化为苯腈. 这说明该反应经历苯甲醛中间体,即苯甲醇首先发生氧化脱氢生成苯甲醛,然后再转化为苯腈. 为了探明在苯甲醇脱氢步骤中真正的催化剂,考察

了在无 $K_4[Fe(CN)_6]$ 或无 Cu_2O 条件下的反应. 如图1(b)和图1(c)所示,在该2种条件下,苯甲醛的产率都较低(分别为9%和11%). 这说明在苯甲醇氧化脱氢步骤中铁盐和铜盐都起重要的催化作用.

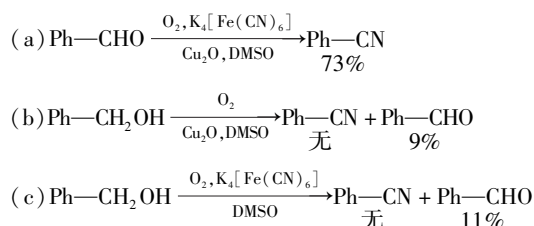
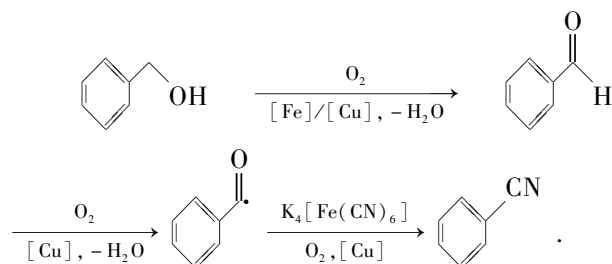


图1 在机理研究中的控制实验

结合相关文献^[16-17]报道,本文以苯甲醇的反应为代表,提出了苯甲醛为反应中间体的机理路径. 在铁和铜的共同作用下,苯甲醇首先发生需氧化脱氢生成苯甲醛,苯甲醛在铜的催化作用下被氧气氧化成苯甲酰自由基,该自由基在铜作用下与氰离子和氧气反应生成苯腈^[16]. 反应机理为



3 结论

在氧化亚铜催化和氧气存在的条件下, $K_4[Fe(CN)_6]$ 的碳-氮三键能够发生完全断裂,使苄醇发生需氧化并转化为芳腈,这为一系列苯腈、萘腈和呋喃甲腈的合成提供了新方法. 本文研究了溶剂、催化剂、温度等条件对反应的影响,得出的最佳反应条件为0.50 mmol芳基甲醇、0.75 mmol $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 、0.50 mmol Cu_2O 、2 mL DMSO、1.5 MPa O_2 和140 $^{\circ}C$. 在该反应条件下,芳腈的产率为62%~87%. 该反应能够容忍氯基、溴基、氰基、烷基、烷氧基等基团的存在,反应的副产物主要是芳基酰胺,并提出了该反应的机理:芳基甲醇首先发生需氧化脱氢生成芳基甲醛,然后再转化为芳腈.

4 参考文献

[1] MOUSTAFA M S, AL-MOUSAWI S M, EL-SEEDI H R, et al. Chemistry of heterocyclic five and six membered enam-

ino nitriles and enamino esters [J]. Mini Reviews Medicinal Chemistry, 2018, 18(12): 992-1007.

- [2] LAROCK R C. Comprehensive organic transformations: a guide to functional group preparations [M]. New York: Wiley-VCH, 1989: 78-105.
- [3] BHAGAT S B, TELVEKAR V N. *L*-proline: an efficient organocatalyst for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles via [3 + 2] cycloaddition of nitriles and sodium azide [J]. Synlett, 2018, 29(7): 874-879.
- [4] DONG Yanan, YANG Peiju, ZHAO Shizhen, et al. Reductive cyanation of organic chlorides using CO_2 and NH_3 via triphos-Ni(I) species [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 4096.
- [5] MILLS L R, GRAHAM J, PATEL P, et al. Ni-catalyzed reductive cyanation of aryl halides and phenol derivatives via transnitrilation [J]. Journal of American Chemical Society, 2019, 141(49): 19257-19262.
- [6] OLIVARES M, KNORR P, ALBRECHT M, et al. Aerobic dehydrogenation of amines to nitriles catalyzed by triazolylidene ruthenium complexes with O_2 as terminal oxidant [J]. Dalton Transactions, 2020, 49(6): 1981-1991.
- [7] LIU Jianzhong, ZHANG Cheng, ZHANG Ziyao, et al. Nitromethane as a nitrogen donor in Schmidt-type formation of amides and nitriles [J]. Science, 2020, 367(6475): 281-285.
- [8] HOTA P K, MAJI S, AHMED J, et al. NHC-catalyzed silylative dehydration of primary amides to nitriles at room temperature [J]. Chemical Communications, 2020, 56(4): 575-578.
- [9] ZHANG Wei, LIN Jinhong, ZHANG Pengfei, et al. A convenient reagent for the conversion of aldoximes into nitriles and isonitriles [J]. Chemical Communications, 2020, 56(46): 6221-6224.
- [10] GE Jingjie, YAO Chuanzhi, WANG Meimei, et al. Transition-metal-free deacylative cleavage of unstrained $C(sp^3)-C(sp^2)$ bonds: cyanide-free access to aryl and aliphatic nitriles from ketones and aldehydes [J]. Organic Letters, 2016, 18(2): 228-231.
- [11] MAKARAVAGE K J, SHAO Xia, BROOKS A F, et al. Copper(II)-mediated [C-11] cyanation of arylboronic acids and arylstannanes [J]. Organic Letters, 2018, 20(6): 1530-1533.
- [12] CHEN Jianbin, SUN Yang, LIU Bin, et al. The palladium-catalyzed desulfurative cyanation of arenesulfonyl chlorides and sodium sulfonates [J]. Chemical Communications, 2012, 48(3): 449-451.

- [13] FENG Qiang, SONG Qiuling. Copper-catalyzed decarboxylative CN triple bond formation: direct synthesis of benzonitriles from phenylacetic acids under O₂ atmosphere [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2014, 356 (8): 1697-1702.
- [14] MURUGESAN K, SENTHAMARAI T, SOHAIL M, et al. Stable and reusable nanoscale Fe₂O₃-catalyzed aerobic oxidation process for the selective synthesis of nitriles and primary amides [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20 (1): 266-273.
- [15] FAN Zhongquan, YANG Xianjing, CHEN Chen, et al. One-pot electrochemical oxidation of alcohols to nitriles mediated by TEMPO [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164 (4): 54-58.
- [16] WU Qian, LUO Yi, LEI Aiwen, et al. Aerobic copper-promoted radical-type cleavage of coordinated cyanide anion: nitrogen transfer to aldehydes to form nitriles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 (9): 2885-2888.
- [17] GU Lijun, JIN Cheng, ZHANG Hongtao, et al. An aerobic Cu-mediated practical approach to aromatic nitriles using cyanide anions as the nitrogen source [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, 14 (28): 6687-6690.
- [18] XING Aiping, SHEN Zhenpeng, ZHAO Zhe, et al. CuO-catalyzed conversion of arylacetic acids into aromatic nitriles with K₄Fe(CN)₆ as the nitrogen source [J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149: 106175.

The Study on a New Method for the Synthesis of Aromatic Nitriles with Benzyl Alcohols and K₄[Fe(CN)₆] as the Raw Materials

WU Qing¹, ZHANG Yongjiang², TIAN Xinzhe^{3*}, ZHENG Xianfu³

(1. Luoyang Testing Center for Quality and Measurement, Luoyang Henan 471000, China;

2. Luoyang Cigarette Factory of Henan Chinese Tobacco Industry Corporation Limited, Luoyang Henan 471000, China;

3. College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou Henan 450002, China)

Abstract: The new economic and effective method for the synthesis of aromatic nitriles is found via the realization of a new reaction between benzyl alcohols with K₄[Fe(CN)₆] using Cu₂O as the catalyst. The reaction conditions such as solvent, catalyst, temperature and oxygen pressure are optimized, and sixteen aromatic nitriles are synthesized under the optimum reaction conditions, in which the isolated yields are 62%—87%. The reaction mechanism is proposed that Benzyl alcohols undergo the aerobic oxidative dehydrogenation, followed by the conversion of aryl formaldehyde into aryl nitriles. Compared with the related methods, the substrates are replaced by cheaper benzyl alcohols. Moreover, the used catalyst Cu₂O is a heterogeneous catalyst that can be recycled, which obviously decreases the reaction cost.

Key words: benzyl alcohols; potassium ferrocyanide; cuprous oxide; aromatic nitriles

(责任编辑:刘显亮)