

现代 有机合成试剂

Reagents for
Modern Organic Synthesis

性质、制备和反应

Properties, Preparations and Reactions

第三卷

胡跃飞 王歆燕 主编



化学工业出版社

现代 有机合成试剂

Reagents for
Modern Organic Synthesis

性质、制备和反应

Properties, Preparations and Reactions

第三卷

主编 胡跃飞 王歆燕

副主编 陈超 付华 华瑞茂
巨勇 席婵娟



化学工业出版社

·北京·

本书是《现代有机合成试剂：性质、制备和反应》第三卷，依据现代合成试剂的学术和使用价值，从万余种有机合成试剂中又精选出 365 种常用的、重要的和新出现的合成试剂。分别介绍了每一种试剂的理化性质、制备方法和使用中应注意的事项，并且重点讨论了各种试剂在有机合成中的应用。每种试剂精选出 10 个左右的应用实例，并附有原始的和最新的权威参考文献，以供读者快速全面地了解和掌握现代有机合成试剂的性质及应用。

本书可供大专院校化学及相关专业师生以及科研院所、工厂的科研和技术人员进行有机合成时使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代有机合成试剂：性质、制备和反应. 第三卷/
胡跃飞，王歆燕主编. —北京：化学工业出版社，
2018.7

ISBN 978-7-122-32128-2

I. ①现… II. ①胡… ②王… III. ①有机合成-
有机试剂 IV. ①TQ421.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 096812 号

责任编辑：李晓红

装帧设计：韩 飞

责任校对：宋 夏

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：中煤（北京）印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 34 1/4 字数 971 千字 2018 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：158.00 元

版权所有 违者必究

前　　言

现代有机合成化学的进步极大地受益于现代有机合成试剂的发展和应用。现代有机合成试剂的主要特点是能够实现官能团转变的高选择性——化学选择性、区域选择性和立体选择性；能够促进化学反应的高效性——高纯度、高产率和高效益；能够加快绿色化学的进程——原子经济和环境友好。因此，研究开发和巧妙应用现代有机合成试剂已经成为 21 世纪化学科学和化学工业发展战略中优先发展的重要课题。

我们通常可以看到：在所有与有机化学学习和研究相关的地方，几乎都摆放有若干种不同版本的有关有机合成试剂的系列丛书或工具书。其中，最著名的要属有 50 多年历史的系列图书“Reagents for Organic Synthesis”(M. Fieser)；最全面的应归大型工具书“Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis”(L. A. Paquette)；最精悍的应该是仅使用反应式和参考文献组成的“Comprehensive Organic Transformations”(R. C. Larock)。几十年来，这些工具书已经成为化学领域学术界和工业界各层次图书馆、实验室和化学家使用频率极高的工具类藏书和必备书籍。在世界范围内，一代又一代有机化学家在查阅这些著作的过程中备受恩惠。

近些年来，国内有机化学研究和有机化学工业的迅速崛起、发展和日趋现代化，对方便、快捷、全面地了解和使用现代有机合成试剂提出了新的需求。因此，组织撰写一部中文版工具书“现代有机合成试剂——性质、制备和反应”将有助于满足这些日益快速增长的广泛需求。

本套书的编纂思想基于“重要而常用”的观点，撰写重点在于试剂的“反应”部分。在简要介绍它们的物理性质和制备方法之后，着重描述它们在有机合成反应中正确和巧妙的运用。撰写方法着重突出表现试剂的“现代”含义，力图通过具有代表性的反应方程式，充分展示出每一个试剂的独特化学性质和反应能力。尽可能地选择具有权威性和新颖性的参考文献，给读者提供纵览和接近每一个试剂的机会。

本套书已经出版了第一卷 (2006) 和第二卷 (2011)。正如所期盼的那样，它们已经被广泛用作学术界和工业界有机化学教学和科研的重要参考书和工具书。经过编写组最近几年的努力，现在我们已经完成了第三卷的撰写工作。第三卷基本上沿用了第二卷的撰写方法、形式和风格，但我们依据前两卷读者的建议大幅增加了反应式和参考文献的数量。我们希望全书中 3208 个反应方程式和 4366 篇参考文献能够使本书的各层次读者从中

受益。

最后，编者衷心感谢所有作者为撰写第三卷所付出的精力和时间。本书的撰写工作被列为“北京市有机化学重点学科”建设项目，并得到学科建设经费(XK 100030514)的支持，在此一并表示感谢。

编 者

清华大学，清华园

2018 年 8 月 28 日

符号说明

Ac	乙酰基	<i>m</i> - 间位
<i>anti</i>	反式	<i>m</i> -CPBA 间氯过氧苯甲酸
aq.	水溶液	Me ₂ Py 二甲基吡啶
atm	非法定计量单位, 1 atm = 101325 Pa	mmHg 非法定计量单位, 1 mmHg = 133.28 Pa
bar	非法定计量单位, 1 bar = 0.1 MPa	mol% 摩尔百分数
Boc	叔丁氧羰基	mp 熔点
bp	沸点	MS 分子筛
bph	联苯基	MW 微波
bpy	联吡啶	Naph 萘基
Cat. (cat.)	催化剂 (催化量)	neat 无溶剂
Cbz	苄氧羰基	<i>o</i> - 邻位
cHex	环己烷	Oct 辛基
<i>cis</i>	顺式	<i>p</i> - 对位
conc.	浓的	Pent 戊基
Conv.	转化率	Phen 菲啰啉
DAST	二乙氨基三氟化硫	Pr 丙基
dba	二亚苄基丙酮	Precat. 预催化剂
DCB	1,2-二氯苯	psi 非法定计量单位, 1 psi = 6.894757 kPa
DCM	二氯甲烷	Py 吡啶
de	非对映体过量	ρ 密度
DME	乙二醇二甲醇	rt 室温
DMAP	4-二甲氨基吡啶	sat. 饱和溶液
dr	非对映异构体比例	Select. 选择性
DMF	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	<i>syn</i> 顺式
DMSO	二甲亚砜	Tf 三氟甲酰基
ee	对映体过量	THF 四氢呋喃
<i>endo</i>	内型	TMP 2,2,6,6-四甲基六氢吡啶
equiv	摩尔比值, 旧称当量	Tol 甲苯基
er	对映异构体比例	Torr 非法定计量单位, 1 Torr = 133.322 Pa
<i>exo</i>	外型	<i>trans</i> 反式
Hept	庚基	Ts 对甲苯磺酰基
Hex	己基	TTMS 三(三甲基硅)胺
HMPA	六甲基磷酰三胺, 六亚甲基四胺	Xyl 二甲苯基

试剂目录 (按汉语拼音排序)

2-氨基吡啶	1	苄胺	51
八羰基二钴	2	1,3-丙二醇	53
苯并噁唑	3	丙酮酸甲酯	54
苯并环丁烯酮	5	丙酮肟	55
1H-苯并三唑	6	2-丙烯腈	57
3-苯基-2-苯基磺酰基-1,2-氧氮杂环丙烷	7	丙烯醛	58
3-苯基-2-丙炔-1-醇	8	铂炭	60
苯基重氮四氟硼酸钾	10	Burgess 试剂	61
4-苯基-3-丁烯-2-酮	12	查耳酮	63
2-苯基噁唑-5(4H)-酮	13	醋酸碘苯	65
苯基硅烷	15	碘化钾	67
3-苯基-2-环丁烯-1-酮	16	靛红酸酐	68
苯基腈氧化物	17	丁二醛	70
苯基锂	20	2,3-丁二酮	71
苯基氯化矽	22	丁二烯砜	72
N-苯基双(三氟甲磺酰)胺	23	2,3-丁二烯酸甲酯	73
苯基三氟硼酸钾	24	3-丁烯-三氟硼酸钾	75
苯基溴化镁	27	对苯二胺	76
苯基溴化矽	28	对苯二酚	78
苯基溴乙炔	29	对甲苯磺酸	79
苯基乙烯基砜	31	对甲苯磺酰重氮甲烷	80
苯基乙烯基亚砜	33	O-对甲苯磺酰基羟胺	81
苯甲酰甲醛水合物	36	对甲苯磺酰肼	82
苯甲酰腈	38	对甲苯磺酰腈	84
苯甲酰氯	39	对甲苯磺酰亚胺碘苯	85
苯硒锌氯化物	41	N-(对甲苯磺酰氨基)邻苯二甲酰亚胺	86
苯亚磺酸钠	42	对硝基苯磺酰氯	87
吡啶	44	对硝基苄溴	89
2-吡啶甲醛	45	二苯基-2-吡啶膦	91
3-吡啶甲醛	47	1,3-二苯基-2-丙炔-1-醇	93
4-吡啶甲醛	48	1,3-二苯基丙炔酮	94
吡咯烷	49	1,3-二苯基-2-丙烯酮	95
吡嗪	50	二苯基环丙烯酮	97

S,S-二苯基硫亚胺	98
二苯基六氟磷酸碘鎵盐	99
二苯基三氟甲磺酸碘鎵盐	100
二苯基四氟硼酸碘鎵盐	101
3,6-二苯基-1,2,4,5-四嗪	102
二苯基碳二亚胺	103
(1S,2S)-1,2-二苯基乙二胺	105
二苯基乙烯酮	106
二苯基乙酰氯	107
二苯甲酮	108
1,3-二碘-5,5-二甲基乙内酰脲	109
(R)- 和 (S)-二(二苯基膦)-6,6'-二甲氧基-1,1'-联苯	111
1,3-二(2,2-二甲基-1,3-二氧环戊基-4-甲基)碳二亚胺	113
2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基-1,1'-联苯	114
2-二环己基 (或二叔丁基, 或二金刚烷基) 脲基-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基-1,1'-联苯	116
2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯和2-二叔丁基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯	118
二环己基氯硼烷	120
4-二甲氨基苯甲醛	121
1-二甲氨基-2-硝基乙烯	122
N,N-二甲基苯胺	123
二甲基苯基硅烷	125
5,5-二甲基-1,3-环己二酮	127
N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛	128
1,3-二甲基-2-咪唑啉酮	129
N,N'-二甲基脲	131
4,5-二甲基噻唑	132
3,3-二甲基-1-三氟甲基-1,2-苯并碘氧杂戊环	134
二甲基亚砜	135
3,3-二甲氧基环丙-1-烯	136
4,4'-二甲氧基三苯甲基氯	137
5,5-二甲氧基-1,2,3,4-四氯环戊二烯	138
二(均三甲苯基)氟化硼	139
二硫化碳	140
1,3-二氯丙酮	142
3,3-二氯-1,2-二苯基环丙烯	143
二氯化铂	143
二氯甲醛肟	145
二氯(五甲基环戊二烯基)合铑(III)二聚体	147
二氯(五甲基环戊二烯基)合铱(III)二聚体	149
二氯亚甲基二甲基氯化铵	150
二氯乙烯酮	151
2,5-二羟基-1,4-二噻烷	153
二氢茚酮	154
4,5-二氯基咪唑	155
二(三氟甲基磺酸)锡	156
1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)-1H-咪唑盐和1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基卡宾	157
(1S,1S',2R,2R')-(+)-1,1'-二叔丁基[2,2']二磷杂环戊烷	160
二(叔丁基)过氧化物	161
2-(二叔丁基膦基)联苯和 2-(二环己基膦基)联苯	163
二烯丙基胺	164
二烯丙基醚	165
2,4-二硝基苯肼	166
二溴丙二酸二乙酯	168
二溴二氟甲烷	169
1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲	170
二溴异氰尿酸	171
二氧化碳	172
二乙醇胺	174
N,N-二乙基-1-丙炔胺	175
二乙基氯化铝	176
二乙基三甲基硅基亚磷酸酯	178
二乙三胺五乙酸	179
二乙酸三苯铋(V)	180
3,3-二乙氧基-1-丙烯	182
二异丙氨基溴化镁	183
二异丙胺	184
二异丙基碳二亚胺	185
N,N-二异丙基乙基胺	187
反-羧基氯化双(三苯基膦)铱(I)	188
方酸	189

方酸二异丙酯	191	九氟-1-丁基磺酸锂	246
1,10-菲啰啉	192	酒石酸二乙酯	247
2-呋喃甲醛	194	喹啉	249
N-氟代双苯磺酰胺	195	联吡啶	250
氟化铯	197	(2,2'-联吡啶)-4,4'-二羧酸丁酯	251
氟化铜	198	联硼酸频哪醇酯	252
氟化银	201	邻氨基苯酚	254
氟磺酸	202	磷酸钾	255
氟化氢钾	203	硫代乙酸钾	257
1-氟-2,4,6-三甲基吡啶三氟甲磺酸盐	204	硫氰酸亚铜	258
高氯酸镁	206	硫酸铈	259
固体超强酸 TiO_2/SO_4^{2-}	208	1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇	260
光气	210	六氟丙酮	264
过硫酸铵	211	六氟锑酸银	266
过硫酸钾	212	六甲基二锡	266
过氧单硫酸钾	215	六氟丙酮	268
环丙基二苯基锍四氟硼酸盐	216	六氟环己-2,5-二烯酮	270
环丙基硼酸	217	六氟乙烷	271
环丙基三氟硼酸钾	218	六水氯化镍	272
环丁酮	219	六羰基钼	274
环丁烯酮	221	六亚甲基四胺	276
1,3-环己二酮	222	六正丁基二锡	277
N-环己基-N-乙基环己胺	223	2-氯代丙烯酸甲酯	279
环戊基甲基醚	224	3-氯代丙烯酸甲酯	280
(1,5-环辛二烯)氯铑(I)二聚体	226	N-氯代糖精	281
1,4-环氧-1,4-二氢萘	228	氯代乙腈	283
基于2-氨基联苯骨架的环钯预催化剂	229	2-氯-1,1-二乙氧基乙烷	284
N-甲基吡咯烷酮	230	氯化苯基重氮盐	286
3-甲基-2-丁烯醛	233	氯化碘	288
甲基磺酸	235	氯化三苯基膦金(I)	289
[<i>(1S,2S,5R)</i> -5-甲基-2-(1-甲基乙基)环己基]二苯基膦	236	氯磺酰异氰酸酯	290
N-甲基咪唑	238	氯甲基二甲基异丙氧基硅烷	293
甲基硼酸	239	1-氯甲基-4-氟-1,4-二氯杂双环[2.2.2]	
O-甲基羟胺	240	辛烷二(四氟硼酸)盐	295
4'-甲基-2-氨基联苯	242	氯甲基磺酰氯	297
7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯	243	氯甲基三甲基硅烷	299
甲硫氧嘧啶	244	氯磷酸1,2-亚苯基二酯	300
3-甲氨基-1-丙炔-1-基硼酸频哪醇酯	245	氯乙醛	302
九氟-1-丁基磺酸钾	246	马来酸酐	304
		β-荼酚	305

1-萘硼酸	306	三氟甲基磺酸甲酯	362
尿素	307	三氟甲基磺酸銣	364
偶氮二甲酸二乙酯	308	三氟甲基磺酸锂	365
偶氮二异丁腈	311	三氟甲基磺酸镍	366
七水三氯化铈	312	三氟甲基磺酸三甲基硅酯	367
羟胺磺酸	313	三氟甲基磺酸铈	368
N-羟基丁二酰亚胺	314	三氟甲基磺酸铁(II)	369
羟基(对甲苯磺酰氧基)碘苯	315	三氟甲基磺酸锌	371
N-羟基邻苯二甲酰亚胺	316	三氟甲基磺酸镱(III)	372
氯化钙	317	N-(三氟甲硫基)苯二甲酰亚胺	374
氢溴酸吡啶𬭩盐	319	2,2,2-三氟乙基对甲苯磺酸酯	375
氢氧化钠	320	2,2,2-三氟乙基三氟乙酸酯	377
氨基磷酸二乙酯	321	三氟乙酰基次碘酸盐	378
4-氟基-3-四氢噻吩酮	324	三氟乙酰氯	379
2-氟基乙酰胺	325	三氟乙酰三氟甲基磺酸酯	380
氯甲基膦酸二乙酯	326	三环己基膦	381
2-巯基苯甲醛	328	三环戊基膦	382
巯基乙酸	330	2-(三甲基硅基)苯基三氟甲基磺酸酯	383
炔丙胺	331	三甲基锍甲基硫酸盐	386
绕丹宁	332	三甲基氯化锡	387
绕丹宁-3-乙酸	334	三甲基溴硅烷	388
肉桂酸甲酯	335	三聚氯氟	389
噻吩-2-甲酸亚铜	336	三(邻甲苯基)膦	392
三苯基二碘化膦	339	2,2,2-三氯代亚胺逐乙酸-4-甲氧基苄酯	394
三苯基二氟化铋	340	三氯溴甲烷	395
三苯基二氯化铋	341	2,2,2-三氯乙醇	396
三苯基二氯化膦	343	三氯乙腈	397
三苯基二溴化膦	344	三氯乙醛	399
三苯基膦氢溴酸盐	345	三氯乙酸	401
(三苯基膦烯)乙烯酮	347	三氯乙酸酐	402
三苯基碳酸铋	348	三氯乙酰氯	403
1,1,2-三苯基-1,2-乙二醇	349	三氯乙酰异氟酸酯	404
三碘化钐	350	三氯异氟尿酸	405
三碘甲烷	352	三(三苯基膦)羧基氯化钌	407
三甲基硅基乙烯酮	353	三(五氟苯基)硼烷	409
α,α,α -三氟甲苯	355	三乙氧基硅烷	410
三氟甲基磺酸铋(及水合物)	357	三正丁基氯化锡	412
S-(三氟甲基)二苯并噻吩𬭩四氟硼酸盐	358	十六烷基六銠	413
三氟甲基磺酸二苯基乙烯基锍	360	4-叔丁基-2,6-二甲基苯基三氟化硫	414
三氟甲基磺酸汞	361	叔丁基二甲基硅基三氟甲基磺酸酯	416

双(1-苯并三氮唑基)甲硫酮	417
双(吡啶)四氟硼酸碘鎘盐	418
双[(4R,5S)-4,5-二苯基-4,5-二氢噁唑基]甲烷	420
双(2-二苯基膦苯基)醚	420
1,4-双(二苯基膦)丁烷	423
1,11-双(二苯基膦)二苯并[d,f][1,3]二噁庚因	425
4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽	427
(R)- 和 (S)-7,7'-双(二苯基膦基)-2,2',3,3'-四氢-1,1'-螺二氢茚	429
(R)- 和 (S)-5,5'-双[二(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)膦]-4,4'-双-1,3-苯二噁唑	430
1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-2,2-二氟-2,3-二氢-1H-咪唑	433
1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-2-亚基咪唑	434
双环己基(三氟甲基磺酰氧基)硼烷	435
2,5-双甲氧酰基-3,4-二苯基环戊二烯酮	436
双(三苯基膦)氯化羰基铑(I)	437
双三氟甲基磺酰亚胺锂盐	439
双三氟甲基磺酰亚胺银盐	440
双(三氟乙酰氧基)碘苯	441
[双(三氟乙酰氧基)碘]五氟苯	442
N,O-双三甲基硅基乙酰胺	443
1,2-双(三甲基硅基)环丁烯	444
双(叔丁基羰基氧)碘苯	445
水	446
四苯基-1,4-二碘-1,3-丁二烯	447
四苯硼钠	448
四丁基硫酸氢铵	450
4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷	451
2,2,6,6-四甲基哌啶锂	453
N,N,N',N'-四甲基乙二胺	454
四甲氧基硅烷	456
四氯金(III)酸钠二水合物	458
四氟基乙烯	459
2,4,4,6-四溴-2,5-环己二烯酮	460
四(乙腈)四氟硼酸钯	462
碳酸亚乙烯酯	463
铁酸铜	465
2-(五氟苯基)咪唑烷	466
硒氰酸钾	468
烯丙基硼酸频哪醇酯	469
硝酸铋	470
2-溴苯乙酮	472
N-溴代乙酰胺	473
2-溴碘苯	474
1-溴-2-氟苯	475
溴化环丙基三苯基𬭸	477
溴甲基三氟硼酸钾	478
2-溴-3,3,3-三氟-1-丙烯	480
溴酸钠	481
溴乙酰溴	483
亚磷酸三乙酯	484
亚氯酸钠	485
亚铁氯化钾	486
3-氧化-3-苯基双硫代丙酸甲酯	488
一氯化金	489
一氧化碳	490
乙腈	492
乙醛	493
乙醛酸乙酯	495
乙醛肟	496
乙酸酐	497
乙酸铁(II)	499
乙酸异丙烯酯	500
乙酸银	501
乙酰丙酮钯	503
3-乙氧基丙烯腈	504
乙氧基亚甲基丙二腈	505
2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷	506
异喹啉	508
异氰酸异丙酯	509
异氰乙酸甲酯	511
吲哚	512
1-茚酮	514

2-氨基吡啶

【英文名称】 2-Aminopyridine

【分子式】 C₅H₆N₂

【分子量】 94.11

【CAS 登录号】 [504-29-0]

【缩写和别名】 2-Pyridinamine, α -Aminopyridine, α -Aryldylamine

【结构式】



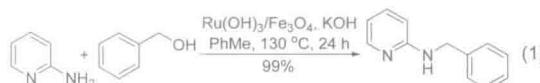
【物理性质】 白色片状或无色结晶, mp 59~60 °C, bp 204 °C (升华), 溶于醇、苯、醚、热石油醚等大多数有机溶剂。

【制备和商品】 各大试剂公司均有销售。

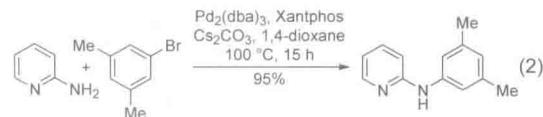
【注意事项】 有一定刺激性, 在冰箱中保存, 通风橱中操作。

2-氨基吡啶是常用的有机合成试剂, 分子中的氨基可发生酰基化^[1]、烷基化^[2,3]、芳基化^[4-8]等反应。吡啶环也可以发生亲电取代反应^[9]。另外, 采用 2-氨基吡啶可构建氮杂环化合物。

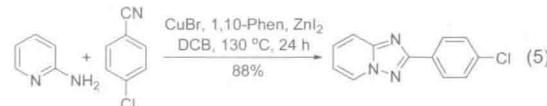
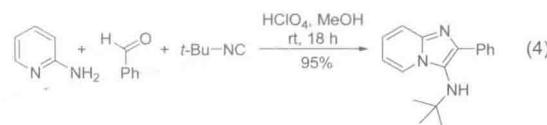
在钌催化剂的作用下, 2-氨基吡啶的氨基与醇可发生 N-烷基化反应^[2,3]。例如, 在氢氧化钌/四氧化三铁的催化下, 苯醇与 2-氨基吡啶可几乎定量地合成 N-苄基-2-氨基吡啶 (式 1)^[3]。



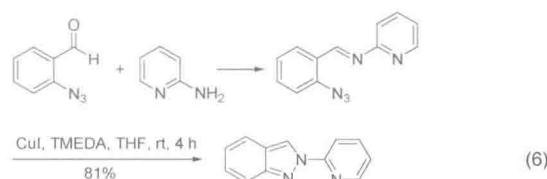
在过渡金属的催化下, 卤代芳烃与 2-氨基吡啶可发生交叉偶联反应^[4-8], 其中以钯催化剂最为常用。当使用 Pd₂(dba)₃ 为催化剂, 双齿膦配体 Xantphos 为配体时, 3,5-二甲基溴苯与 2-氨基吡啶可以高产率实现交叉偶联反应 (式 2)^[7]。当卤代芳烃中的芳环为杂芳环 (如吡啶环) 时, 若存在多个卤素取代, 这种交叉偶联反应还会有一定的区域选择性^[8]。



2-氨基吡啶广泛应用于氮杂环的构建。如在碱的存在下, 它与 α -卤代酮反应, 可生成咪唑并[1,2-a]吡啶衍生物 (式 3)^[10]。2-氨基吡啶与异腈^[11,12]或腈^[13]的反应同样能够得到类似的氮杂环化合物 (式 4 和式 5)。



2-氨基吡啶与邻叠氮基苯甲醛反应首先形成亚胺, 然后在铜催化下可生成 2H-吲唑衍生物 (式 6)^[14]。



参 考 文 献

- Krein, D. M.; Lowary, T. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4965.
- Watanabe, Y.; Morisaki, Y.; Kondo, T.; Mitsudo, T. A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4214.
- Cano, R.; Ramón, D. J.; Yus, M. J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5547.
- Maiti, D.; Fors, B. P.; Henderson, J. L.; et al. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 57.
- Shen, Q. L.; Ogata, T.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6586.
- Lundgren, R. J.; Sappong-Kumankumah, A.; Stradiotto, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1983.
- Yin, J. J.; Zhao, M. M.; Huffman, M. A.; McNamara, J. M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3481.
- Patriciu, O. I.; Finaru, A. L.; Massip, S.; et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3753.

- [9] Nara, S. J.; Jha, M.; Brinkhorst, J.; et al. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9326.
- [10] Pericherla, K; Jha, A.; Khungar, B.; Kumar, A. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4304.
- [11] Tyagi, V.; Khan, S.; Bajpai, V.; et al. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1414.
- [12] Bienaymé, H.; Bouzid, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2234.
- [13] Ueda, S.; Nagasawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15080.
- [14] Hu, J. T.; Cheng, Y. F.; Yang, Y. Q.; Rao, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10133.

[张皓, 付华*, 清华大学化学系; FH]

八羰基二钴

【英文名称】 Octacarbonyl dicobalt

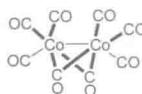
【分子式】 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{C}_8\text{O}_8\text{Co}_2$

【分子量】 341.95

【CAS 登录号】 [10210-68-1]

【缩写和别名】 八羰基合二钴, Dicobalt octacarbonyl

【结构式】



【物理性质】 mp 51~52 °C。受热分解产生一氧化碳气体；对空气敏感，久置则缓慢形成紫色的碱式碳酸钴。不溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯、二硫化碳等有机溶剂。

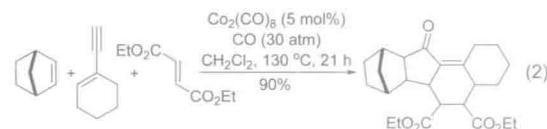
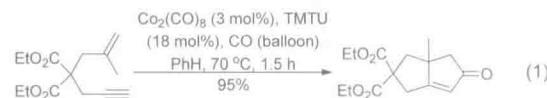
【制备和商品】 国内外化学试剂公司有销售。

【注意事项】 具有挥发性，容易自燃，在密闭和低温环境中保存。

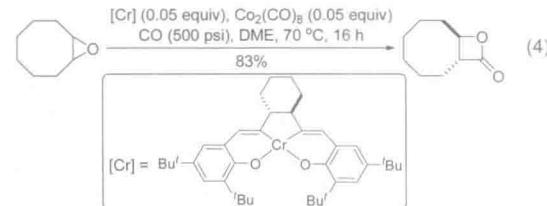
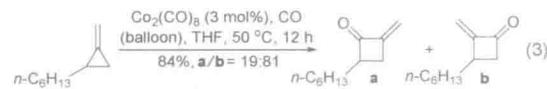
八羰基二钴是有机合成中的重要过渡金属催化剂，主要用来催化 Pauson-Khand 反应、CO 对三元碳环和三元杂环的加成以及炔烃的聚合反应。还被用作高分子聚合的催化剂和汽油抗震剂，用于制备高纯钴盐等。

Pauson-Khand 反应是炔烃、CO 和烯烃三

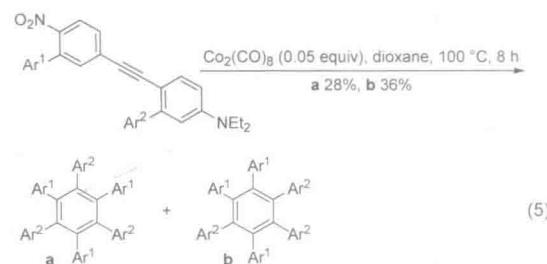
组分偶联反应形成环戊烯酮衍生物的反应。在 *N,N,N',N'*-四甲基硫脲 (TMTU) 配体的存在下，八羰基二钴不仅可以高效地催化分子间的 Pauson-Khand 反应，还能催化含烯炔分子与 CO 的环化反应 (式 1)^[1]。八羰基二钴催化的 Pauson-Khand 反应与 Diels-Alder 反应串联使用，可以一锅合成复杂多环化合物 (式 2)^[2]。



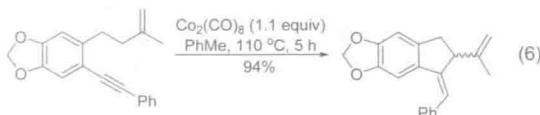
八羰基二钴催化的 CO 与三元碳环的插入反应是合成环丁酮的简单方法 (式 3)^[3]。在铬催化剂的共催化下，八羰基二钴也可以催化 CO 与环氧乙烷的插入反应生成 β -内酯衍生物 (式 4)^[4]。



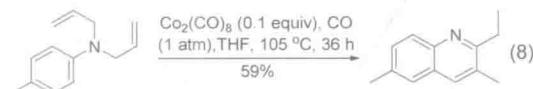
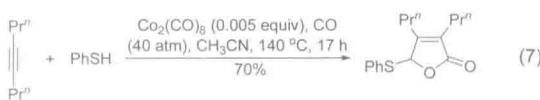
炔烃的三聚反应是构建苯环的重要方法之一，八羰基二钴能有效地催化二芳基炔烃的三聚反应形成六取代苯化合物 (式 5)^[5]。



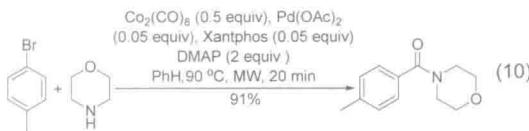
通过与烯丙基配位，该试剂可以诱导 1,7-炔炔的分子内环化反应 (式 6)^[6]。



该试剂还可以催化炔烃、CO 和硫酚三组分的环化反应 (式 7)^[7], 以及在 CO 气氛下催化双烯丙基苯胺的分子内环化反应生成喹啉衍生物 (式 8)^[8]。



八羰基二钴除了作为催化剂应用以外, 在有机合成中还可作为 CO 源参与羧基化反应。例如: 在微波辐射条件下, Pd(OAc)₂ 催化溴苯与乙醇 (式 9)^[9]或与吗啉 (式 10)^[10]的反应中使用该试剂作为 CO 源高产率地形成羧酸酯或酰胺类化合物。



参 考 文 献

- [1] Tang, Y.; Deng, L.; Zhang, Y.; et al. *Org. Lett.* **2005**, 7, 593.
- [2] Kim, D. K.; Chung, Y. K. *Chem. Commun.* **2005**, 1634.
- [3] Kurahashi, T.; Meijere, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7881.
- [4] Ganji, P.; Ibrahim, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10138.
- [5] Traber, B.; Wolff, J. J.; Rominger, F.; et al. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1227.
- [6] Xing, P.; Huang, Z.; Jin, Y.; Jiang, B. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 699.
- [7] Higuchi, Y.; Higashimae, S.; Tamai, T.; Ogawa, A. *Tetrahedron* **2013**, 69, 11197.
- [8] Jacob, J.; Jones, W. D. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3563.
- [9] Baburajan, P.; Senthilkumaranb, R.; Elango, K. P. *New J. Chem.* **2013**, 37, 3050.
- [10] Baburajan, P.; Elango, K. P. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1006.

华瑞茂, 清华大学化学系; HRM]

苯并噁唑

【英文名称】 Benzoxazole

【分子式】 C₇H₅NO

【分子量】 119.12

【CAS 登录号】 [273-53-0]

【缩写和别名】 1-Oxa-3-azaindene, 1,3-Benzoxazole

【结构式】

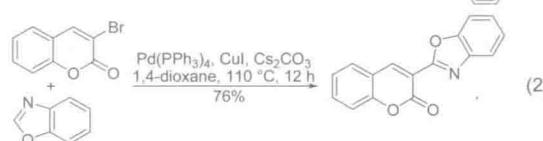
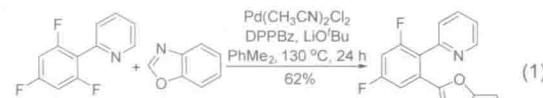


【物理性质】 bp 182.5 °C/760.0 mmHg, ρ (1.196 ± 0.06) g/cm³。不溶于水, 溶于乙醇。通常在甲醇、乙醇、乙醚、乙腈、甲苯、二氯甲烷和四氢呋喃中使用。

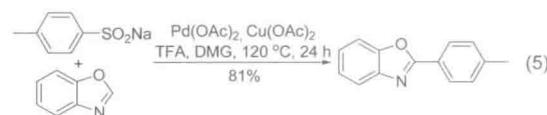
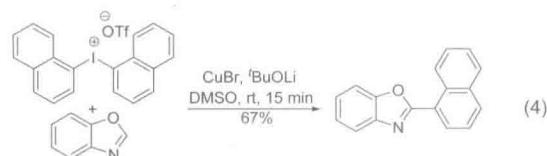
【制备和商品】 国内外化学试剂公司有销售。实验室可以使用邻位取代巯基苯胺与原甲酸酯缩合来制备。

【注意事项】 在通风橱中进行操作, 在冰箱中储存。

具有苯并噁唑结构单元的化合物往往具有很好的生物活性, 而在反应中直接引入苯并噁唑是这类化合物合成的简单策略。苯并噁唑分子中 2-位的氢是活泼氢, 可以通过氧化偶联或亲核取代反应来制备具有分子多样性的苯并噁唑衍生物。例如在强碱的条件下, 铑试剂催化芳卤与苯并噁唑发生取代反应, 有效地制得 2-芳基苯并噁唑化合物 (式 1)^[11]。使用 Pd(PPh₃)₄ 和 CuI 的催化剂体系, 3-溴代香豆素也能够与苯并噁唑反应, 生成香豆素-3-苯并噁唑 (式 2)^[2]。



在醋酸钯的催化下，使用醋酸碘苯可以对苯并噁唑的 2-位进行芳基化。该反应是制备 2-芳基苯并噁唑较好的方法之一（式 3）^[3]。也可以使用二芳基碘盐代替醋酸碘苯，同样能够得到类似的产物（式 4）^[4]。2-芳基苯并噁唑也可以由钯试剂催化苯并噁唑与芳基硼酸的偶联反应制得。该反应操作简洁，无需碱试剂和配体参与^[5]。使用芳基磺酸钠代替芳基硼酸进行偶联反应同样可以得到相应的 2-芳基苯并噁唑（式 5）^[6]。



在氟化磷腈盐（P5F）的催化下，苯并噁唑与二芳基酮缩合可生成具有苯并噁唑结构的叔醇（式 6）^[7]。

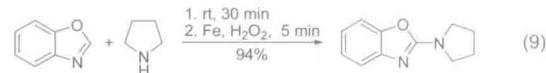
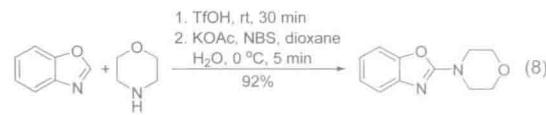


在碱性试剂 Cs_2CO_3 的作用下，苯并噁唑可在 2-位形成负碳离子，易与二氧化碳作用生成 2-苯并噁唑羧酸酯（式 7）^[8]。

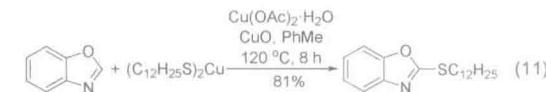


苯并噁唑与仲胺在三氟甲磺酸或三氟甲磺酸钪的作用下，先开环形成邻羟基芳亚胺中间体，随后使用醋酸碘苯或 NBS 氧化邻羟基芳亚胺成噁唑环，最终生成 2-氨基苯并噁唑（式 8）^[9]。苯并噁唑与环仲胺在无溶剂条件下发生开环反应，然后用铁粉和双氧水处理，数分钟即可几乎定量地转化为 2-氨基苯并噁唑（式 9）^[10]。此外，除了使用仲胺作为氨基化试剂外，

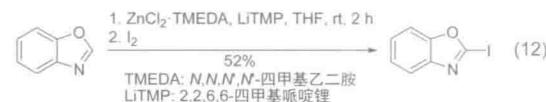
也可以使用取代甲酰胺作为氨基化试剂制得相应的 2-氨基苯并噁唑（式 10）^[11]。



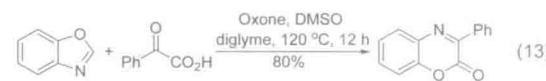
苯并噁唑可以与有机金属盐反应，生成取代的苯并噁唑硫醚（式 11）^[12]。



苯并噁唑的 2-位可以被卤素取代生成 2-卤代苯并噁唑（式 12）^[13]。该类化合物更容易在过渡金属催化剂的作用下与端基烯、炔试剂发生偶联反应，生成具有 2-位不饱和单元的取代苯并噁唑；也能够与脂肪胺反应得到取代 2-氨基苯并噁唑^[14]。



苯并噁唑在氧化剂（如 Oxone）的作用下能够发生氧化裂解，接着与 α -羧基羧酸缩合生成 4-氯杂香豆素（式 13）^[15]。



参 考 文 献

- [1] Yu, D. H.; Lu, L.; Shen, Q. L. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 940.
- [2] Min, M.; Kim, B.; Hong, S. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2692.
- [3] Yu, P.; Zhang, G. Y. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4588.
- [4] Kumar, D.; Pilania, M.; Arun, V.; Pooniya, S. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6340.
- [5] Wu, X. M.; Shen, Q. X. *Lett. Org. Chem.* **2013**, *10*, 668.
- [6] Wang, M.; Li, D.; Zhou, W.; Wang, L. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1926.
- [7] Inamoto, K.; Okawa, H.; Taneda, H.; et al. *Chem. Commun.*

- 2012, 48, 9771.
[8] Vechorkin, O.; Hirt, N.; Hu, X. *Org. Lett.* 2010, 12, 3567.
[9] Wang, X.; Xu, D.; Miao, C.; et al. *Org. Biomol. Chem.* 2014, 12, 3108.
[10] Xu, D.; Wang, W.; Miao, C.; et al. *Green Chem.* 2013, 15, 2975.
[11] Wang, J.; Hou, J. T. *Chem. Commun.* 2011, 47, 3652.
[12] Zhou, A. X.; Liu, X. Y. *Org. Biomol. Chem.* 2011, 9, 5456.
[13] Hedidi, M.; Bentabed-Ababsa, G.; Derdour, A.; et al. *Bioorg. Med. Chem.* 2014, 22, 3498.
[14] Lahm, G.; Opatz, T. *Org. Lett.* 2014, 16, 4201.
[15] Wang, H.; Yang, H.; Li, Y.; Duan, X. H. *RSC Adv.* 2014, 4, 8720.

[刘慧, 王存德*, 扬州大学化学化工学院; HYF]

苯并环丁烯酮

【英文名称】 Benzocyclobutenone

【分子式】 C₈H₆O

【分子量】 118.13

【CAS 登录号】 [3469-06-5]

【缩写和别名】 Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-one, 1-Oxocyclobutabenzeno

【结构式】



【物理性质】 液体, bp 69~71 °C/2 Torr。溶于苯、二氯甲烷等有机溶剂。

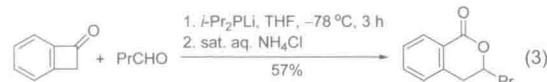
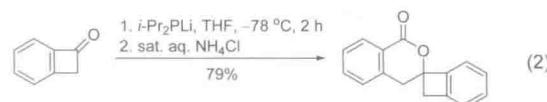
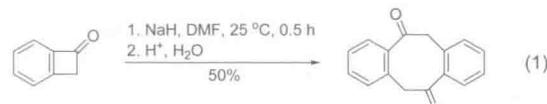
【制备和商品】 国内外化学试剂公司均有销售。或从溴苯出发经由苯炔中间体与乙烯酮进行环化反应合成^[1]。

【注意事项】 该试剂有毒, 对皮肤和眼睛有刺激作用。

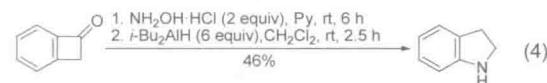
苯并环丁烯酮是一个高反应活性的有机合成中间体。其羰基能被亲核试剂进攻, 而与之相连的碳-碳键易断裂而发生扩环反应^[1]。在加热的条件下, 该试剂能转化为乙烯酮中间体, 也能方便地转化为取代苯并环丁烯醇。因此, 该试剂具有多种反应性并广泛应用于有机合成^[1-3]。此外, 取代的苯并环丁烯酮能

够广泛应用于合成多环化合物和一些天然产物^[1,4,5]。由于该试剂反应活性较高, 且常需要在原位与强碱或金属试剂首先作用后再进行转化, 所以该试剂的反应一般在低温或室温下进行。

在氢化钠的作用下, 该试剂能够发生二聚反应生成二苯并八元环类化合物(式 1)^[6]。该试剂首先与 i-Pr₂PLi 作用, 然后经饱和氯化铵水溶液处理则得到具有独特螺环结构的二聚产物(式 2)^[7]。在该反应中, 一分子试剂发生了开环, 而另一分子试剂提供羰基参与环化反应。受此启发, 将该试剂与 i-Pr₂PLi 作用后外加羰基物种(例如: 正丁醛), 则可得到 3-丙基异色满-1-酮(式 3)^[7]。在优化的反应条件下, 该试剂也能与其它环酮(例如: 环丁酮或环己酮)发生交叉反应, 得到多样化的螺环异色满-1-酮^[8]。

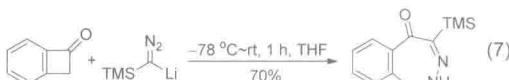
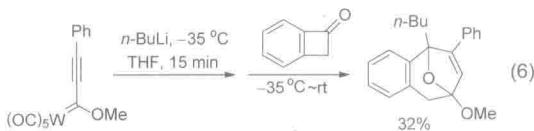


该试剂的羰基能够与胺化试剂反应进而发生重排反应生成含氮杂环产物。例如: 该试剂肟化后经 DIBAL-H 还原可以生成二氢吖唑啉(式 4)^[9]。该试剂胺化后与羟胺-O-磷酸反应能够生成异吖唑啉-1-酮衍生物(式 5)^[10]。



该试剂也能够与复杂的金属有机化合物反应用于构建七元环体系。例如: 经由锂试剂

处理后与钨的菲舍尔卡宾配合物发生扩环反应，生成带有氧桥环的七元环产物（式 6）^[11]。重氮甲烷锂试剂能与该试剂发生插入反应，历经 $4\pi-8\pi$ 串联电环化反应生成苯并二氮草产物（式 7）^[12]。



该试剂还能工业与 C_{60} 发生加成反应，这为制备 C_{60} 的衍生物提供了一个便捷的方法（式 8）^[13]。当使用侧链含有苯并环丁烯酮的高分子与 C_{60} 反应时，能够生成侧链带有多个 C_{60} 的功能高分子^[14]。此外，该试剂也被用于合成一些金属有机化合物^[15]。



参 考 文 献

- [1] Flores-Gaspar, A.; Martin, R. *Synthesis* **2013**, *45*, 563.
- [2] Ishida, N.; Sawano, S.; Masuda, Y.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17502.
- [3] Xia, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3013.
- [4] Xu, T.; Ko, H. M.; Savage, N. A.; Dong, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20005.
- [5] Xu, T.; Savage, N. A.; Dong, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1891.
- [6] Bertelli, D. J.; Crews, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3889.
- [7] Schnebel, M.; Weidner, I.; Wartchow, R.; Butenschön, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4363.
- [8] Kohser, S. C.; Dongol, K. G.; Butenschön, H. *Heterocycles* **2007**, *74*, 339.
- [9] Cho, H.; Iwama, Y.; Sugimoto, K.; et al. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 627.
- [10] Broadus, K. M.; Kass, S. R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6566.
- [11] Garcia-Garcia, P.; Novillo, C.; Fernandez-Rodriguez, M. A.; Aguilar, E. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 564.
- [12] Matsuya, Y.; Ohsawa, N.; Nemoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13072.
- [13] Tomioka, H.; Yamamoto, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1961.
- [14] Wang, Z. Y.; Kuang, L.; Meng, X. S.; Gao, J. P.

Macromolecules **1998**, *31*, 5556.

- [15] Masuda, Y.; Hasegawa, M.; Yamashita, M.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142.

[华瑞茂, 清华大学化学系; HRM]

1H-苯并三唑

【英文名称】 1H-Benzotriazole

【分子式】 $C_6H_5N_3$

【分子量】 119.12

【CAS 登录号】 [95-14-7]

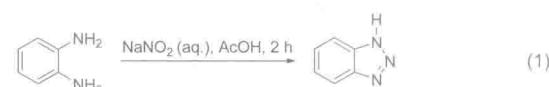
【缩写和别名】 BtH, BTA, BZT

【结构式】



【物理性质】 白色到浅粉色针状结晶，mp 95 ~ 97 °C。溶于醇、苯、甲苯、氯仿、二甲基甲酰胺及多数有机溶剂中；微溶于水，在水中的溶解度为 1.0 g/L (25 °C)；易溶于热水，易溶于碱性水溶液中。

【制备和商品】 国内外化学试剂公司均有销售。其制备方法简单，向冷的亚硝酸钠溶液中加入邻苯二胺水溶液和冰醋酸即可得到该化合物（式 1）^[1]。



【注意事项】 在空气中氧化逐渐变红，对氧化、还原、酸碱均稳定，在真空蒸馏时能发生爆炸。

1H-苯并三唑（BtH）有很多种方式活化碳原子^[2]，可以参与一系列反应，包括：BtH 诱导的 *N*-酰化和 *C*-酰化反应^[3]、亚胺化反应^[4]、硫代酰化和磺酰化反应^[5]、插入反应^[6]、酰胺基化反应和氨基烷基化反应^[7]、合成杂环化合物的反应^[8]、苯并三唑环断裂的反应^[9]等。

BtH 可用于合成多取代的脒。向二级胺中加入氯化亚砜或草酰氯与 BtH 在微波下反应可以