

现代 有机合成试剂

Reagents for
Modern Organic Synthesis

性质、制备和反应

Properties, Preparations and Reactions

胡跃飞 付华 编著
席婵娟 巨勇



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

现代 有机合成试剂

Reagents for
Modern Organic Synthesis

性质、制备和反应
Properties, Preparations and Reactions

胡跃飞 付华 编著
席婵娟 巨勇



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

现代有机合成试剂——性质、制备和反应/胡跃飞等编著. —北京: 化学工业出版社, 2006.4

ISBN 7-5025-8542-7

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 036772 号

现代有机合成试剂

——性质、制备和反应

胡跃飞 付华 编著
席婵娟 巨勇

责任编辑: 李晓红 梁虹

责任校对: 战河红

封面设计: 九九设计工作室

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 28½ 字数 673 千字

2006年7月第1版 2006年7月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8542-7

定价: 78.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序 一

近百年来,有机化学对人类文明进程的巨大推动作用与卓越的贡献是不争的事实,而有机合成试剂的长足发展又为有机化学的不断创新和其多样性、选择性以及经济性等方面提供了坚实的保障。例如1979年诺贝尔化学奖的获得者,有机化学家H. C. Brown和G. Wittig发展的有机硼和有机磷试剂,近几十年来持续推动了该领域向着更深层次和更高水平的发展。又如2005年诺贝尔化学奖再次授予因发展了著名的Grubbs催化剂的R. Grubbs教授,充分说明了有机合成试剂的研究和应用在有机化学中的重要地位。当我们现在享用不对称催化剂有效地控制一个化学键的成键方式,或者把某个催化剂应用到一个复杂天然产物的全合成时,何尝不感叹现代有机合成试剂的魅力和神奇。

诚然,我们手上不乏有一些国外出版的关于有机合成试剂的系列书和工具书。随之感到欠缺的是,近些年来国内有机化学研究水平正快速提高,而现有的工具书已经无法满足各层次学者的需求;况且国内学者已经具备了编纂该类工具书的能力和水平。《现代有机合成试剂——性质、制备和反应》一书正是在这种形势下适时而成。在此,我对该书的作者表示衷心的祝贺,并积极推荐该书的出版。

该书编辑方式新颖,抓住了现代有机合成试剂的主要特征,对编辑的每一个试剂从性质、制备和反应三大要点上进行纲要式的阐述。全书中较大量地引用了原创的反应实例和文献,不仅为读者提供了丰富的信息,同时,读者还能从中、英文及分子式索引中方便、快捷地查找某一合成试剂,因而为该书赋予了作为有机化学工具书应具备的价值。可以预期该书的出版发行将为有机化学及相关领域的研究人员以及高年级本科生和研究生提供了一本非常有价值的参考和学习用书。

林树强

中国科学院院士

中国科学院上海有机化学研究所研究员

2006年6月16日

序 二

有机合成试剂是有机合成的重要工具,采用非常有效的新试剂往往能使看起来难度很大的反应顺利完成。L. Fieser 和 M. Fieser 1967 年创刊的“Reagents for Organic Synthesis”到现在已经出版了二十多卷。几十年来这套有机合成试剂受到热烈的欢迎,不仅是由于从书中可以找到可供选择的试剂,更重要的是可以学到构建一些特殊化合物结构的策略和方法。

《现代有机合成试剂——性质、制备和反应》一书是国内自主编写的第一本大型有机合成试剂专著,它的特点是选择精当,叙述简洁,用反应式直观地描述试剂的应用,还引用了最新文献作为参考。我认为这本书特别适用于有机化学专业的研究生,可以做到人手一册,随时学习;既可作为实用的科研手册,又可作为新颖的学习教材。通过阅读可以达到增长见识、扩大视野、培养创新能力的效果,进一步在自己工作的基础上萌生开发新试剂的愿望。

相信本书一定会受到读者的欢迎,也希望编著者继续努力,及时出版续集。

胡宏纹

中国科学院院士

2006 年 6 月,南京大学

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图书或工具书。其中，最著名的要属有 39 年历史的系列图书“Reagents for Organic Synthesis”(M.Fieser)；最全面的应归有八卷之巨的大型工具书“Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis”(L.A.Paquette)；最精悍的可算是几乎没有文字叙述的“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，组织编纂一部中文版工具书《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。

本书的编纂思想基于“重要而常用”的观点，从万余种有机合成试剂中精选出其中的 365 种。本书的编纂重点在于试剂的“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。本书的编纂方法在于突出表现试剂的“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。我们希望全书中 2498 个反应方程式和 3688 篇参考文献能够使本书的各层次读者从中受益。

作者虽然在“无意”之中精选了与一年 365 天数目等同的试剂，但是在编纂过程中有机会接触到该书底稿的同事和同学们都“有意”地向作者表达一个与一年 365 天数目相关的信息：现代有机合成试剂“一日一读”是一个很有创意的编纂形式和学习方法。由此看来，大家已经期盼着通过这本书来达到方便快捷地学习现代有机合成试剂的目的，其实这也正是作者不辞辛苦编纂这本书的共同心愿。

鉴于每位作者的有机化学研究水平和兴趣，以及编纂时间和篇幅等原因，本书还存在诸多遗憾之处，尚有很多优秀的试剂没有被选入，对试剂的解读不够全面，选择的实例具有一

定的片面性，以及提供的个别参考文献不够新颖，等等。所以，在这本书出版后，我们希望能够得到广大读者和同行的反馈意见和建议，以便在更新的版本中不断补充和完善。一位看过该书校样的同事提出了一个非常新颖的建议：该书的更新版本最好将试剂数量按年份增加，第二版 730 种试剂，第三版 1095 种试剂……。但是作者“担心”，如果哪位研究生导师仍然要求他的学生采用“一日一读”的学习方式时，该书的更新版本将日益增加学生的“学习负担”。

本书作者之一胡跃飞感谢国家基金委“国家杰出青年科学基金”(20025204)对本书编纂工作的早期启动给予的支持。所有作者感谢本书编纂工作被列为“北京市有机化学重点学科”建设项目，并得到学科建设经费(XK100030514)的大力支持。在本书的编写中，所有作者还得到来自他们自己课题组的同事和研究生的热情鼓励和帮助，在此一并表示衷心感谢。

胡跃飞 付 华
席婵娟 巨 勇

2006 年 5 月，于北京清华园

试剂目录（按汉语拼音排序）

(R)-(-)-2-氨基-2-苯基乙醇	1	次氯酸-乙腈配合物	42
(S)-1-(α -氨基苄基)-2-萘酚	2	次氯酸钠	43
氨基磺酸	3	醋酸钡	44
钡-硫酸钡	4	醋酸汞	46
钡/碳	5	醋酸铅	47
钡-碳酸钙-乙酸铅	7	醋酸铜	48
苯磺酰氯	8	单异松茛菪基硼烷	50
(-)-8-苯基薄荷醇	9	碘	51
苯基次甲基-二(三环己基膦基)-二氯化钨	10	碘化钠	53
苯基次甲基-[1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉基]-二氯-(三环己基膦基)钨	11	碘化钆(II)	54
苯基次甲基三苯基膦烷	12	碘化铋	55
苯基硼酸	14	碘甲烷	56
苯基乙酸	15	碘酞苯	57
1,4-苯醌	16	2-碘酞苯甲酸	58
吡啶对甲苯磺酸盐	17	叠氮基三甲基硅烷	59
2-吡啶酮	19	叠氮甲酸乙酯	61
2-吡喃酮	20	叠氮化钠	62
苄基锂	21	2,3-丁二醇	63
苄基氯化镁	22	1,3-丁二烯	64
苄基(氯甲基)醚	23	<i>n</i> -丁基锂	66
苄溴	24	<i>s</i> -丁基锂	69
苄氧基碳酰氯	25	对甲苯磺酰叠氮	70
β -丙醇酸内酯	26	对甲苯磺酰甲基异氰	71
丙二酸二乙酯	28	对甲苯磺酰氯	72
丙二烯基硼酸	29	(S)-N-(对甲苯磺酰)脯氨酸	73
丙炔腈	30	对甲氧基苯甲醛	74
丙酮基膦酸二乙酯	31	多聚磷酸	76
丙烯基乙基醚	32	1,2-二氨基乙烷	77
重氮丙二酸二甲酯	33	二苯氨基甲酰氯	78
重氮甲基膦酸二乙酯	34	二苯二硫	79
重氮甲烷	35	二苯基磷酰氯	80
重氮乙酸乙酯	37	二苯基磷酰氯	81
重铬酸吡啶盐	38	二苯基氧磷	82
重铬酸钾	39	二苯基乙烯基氧磷	83
臭氧	40	1,3-二苯基异苯并咪唑	84
		二苯乙炔	85
		二苄基N,N-二异丙基亚磷酰胺	87

二苄基磷酰氯	87	二茂铁	133
1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯	88	3,4-二氢-2H-吡喃	134
1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷	89	1,3-二噻烷	136
二碘甲烷	91	二(三苯基膦)醋酸钡	137
(+)- <i>trans</i> -(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-二(二苯基膦)二环[2.2.1]庚-5-烯	92	二(三甲基硅基)氨基钠	138
(<i>R,R</i>)-(-)- <i>N,N'</i> -二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-二氨基环己基氯化锰(III)	93	二(三氯甲基)碳酸酯	139
1,3-二环己基碳二亚胺	94	2,6-二叔丁基吡啶	140
二环戊二烯基二苯基锆	96	二羧基二环戊二烯基锆	141
二环戊二烯基二甲基钛	97	二羧基二环戊二烯基钛	141
二环戊二烯基氯化亚钛(III)	99	2,3-二溴丙烯	142
4-二甲氨基吡啶	100	二溴二(三苯基膦)钡	143
<i>N,N</i> -二甲氨基硼氢化锂	101	二溴二(三苯基膦)镍	144
2,6-二甲基吡啶	102	2,3-二(溴甲基)-1,3-丁二烯	146
3,3-二甲基-1-丁炔基亚铜	103	二溴甲烷	146
二甲基二氧杂环丙烷	104	二溴三苯基膦	147
2,2-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-4,6-二酮	106	二溴乙酸乙酯	149
1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1 <i>H</i>)-嘧啶酮	107	二氧化硫	150
二甲亚砷-草酰氯	108	二氧化锰	151
二甲亚砷亚甲基叶立德	109	二氧化硒	152
二甲亚砷-乙酸酐	110	二乙氨基三氯化硫	153
二(4-甲氧基苯基)-1,3-二硫-2,4-二膦烷-2,4-二硫化物	111	二乙基磷酰氯	154
2,2-二甲氧基丙烷	112	二乙基锌	155
<i>R,R</i> -(-)-2,5-二(甲氧基甲基)吡咯烷	113	二乙基亚磷酰氯	156
1,3-二锂丙炔	114	(二乙酰氧基碘)苯	157
1,5-二锂戊烷	115	二乙氧基乙酸乙酯	159
2,3-二氯丙烯	116	二异丙基氨基锂	160
二氯[1,1'-二(二苯基膦)二茂铁]钡	117	二异丙氧基二氯化钛	161
二氯[1,2-二(二苯基膦)乙烷]钡	118	二异丁基氯化铝	162
二氯二环戊二烯基锆	119	二异松茨基硼烷	163
二氯二环戊二烯基钛	120	1,2,4,5-二- <i>O</i> -异亚丙基-L-赤式-2,3-二酮-2,6-吡喃糖	164
二氯二甲基钛	122	二正丁基二环戊二烯基锆	165
2,3-二氯-5,6-二氧基-1,4-苯醌	123	二正丁基氧化锡	167
二氯二(三苯基膦)镍	124	咪喃	168
二氯二异丙基硅烷	126	氟化钾	169
二氯(1,5-环辛二烯)钡	127	氟化氢	171
二氯[2,3-邻亚异丙基-2,3-二羟基-1,4-二(二苯基膦)丁烷]钡	128	氟化氢-吡啶络合物	172
二氯磷酸苯酯	129	氟化四丁基铵	173
二氯三苯基膦	130	高碘酸钠	174
二氯三(三苯基膦)钨	131	高碘酸钠-四氧化钷	175
二氯亚磷酸苯酯	132	高锰酸钾	176
		高硼酸钠	177
		过溴化吡啶	179
		过氧苯甲酸	180

过氧化镍	181	氯甲酸叔丁基酯	230
过氧乙酸	182	氯甲酸 9-芴甲基酯	231
1,3-环己基碳二亚胺/4-(<i>N,N</i> -二甲氨基) 吡啶	184	氯甲酸乙酯	233
1,3-环己基碳二亚胺/氯化亚铜	184	1-氯甲氧基-2-甲氧基乙烷	234
环戊二烯基双三苯基膦合钴(I)	185	μ -氯- μ -亚甲基[二(环戊二烯基)钛]-二甲 基铝	235
环氧乙烷	186	吗啡啉	237
<i>N</i> -甲基- <i>N</i> -苯基甲酰胺	187	1-(1-萘基)乙胺	237
(<i>S</i>)- α -甲基苄胺	189	1,4-萘醌	239
甲基锂	190	尿素过氧化氢复合物	240
甲基(三氟甲基)二氧杂环丙烷	191	镍	241
<i>N</i> -甲基- <i>N</i> -亚甲基-碘化甲铵	192	吡啶	242
2-甲基-2-乙基-1,3-二氧杂环戊烷	193	硼化镍	244
(<i>S</i>)-4-甲酰基-2,2-二甲基-3-噁唑啉羧酸 叔丁基酯	195	硼氢化锂	245
甲氧基镁碳酸甲酯	196	硼氢化钠	246
(<i>E</i>)-1-甲氧基-3-(三甲氧基)硅氧基-1,3- 丁二烯	197	硼氢化锌	247
间氯苯过甲酸	198	硼烷-吡啶	248
铈-氧化铝	199	硼烷-甲硫醚	249
(<i>R</i>)-1,1'-联-2,2'-萘酚	200	硼烷-四氢呋喃	251
1,1'-联萘基-2,2'-磷酸二酯	202	频哪醇硼烷	252
钌催化剂	203	L-脯氨酸	253
邻苯二胺	204	氯化铝	254
邻苯二氧基磷酰氯	205	氯化铝锂	255
磷酸二对硝基苯酯	206	氯化铝锂-三氯化硼乙醚复合物	256
硫	207	氯化铝锂-三氯化铬	257
1,1'-硫磺酰二咪唑	208	氯化钠	258
六甲基磷酰三胺	210	氢氧化钪/碳	259
2-氯丙烯腈	211	氢氧化钡	260
<i>N</i> -氯代丁二酰亚胺	212	氰化钾	262
氯铬酸吡啶	213	氰化锂	263
氯化钪-氯化铜	215	氰化钠	264
氯化钪-氯化亚铜	216	氰化亚铜	265
氯化二苯基碘	217	氰基甲酸甲酯	266
(+)-氯化二异松茛菪基硼烷	218	氰基硼氢化钠	267
氯化[(氯甲基)三苯基膦]	219	炔丙基氯	268
氯化镍	220	炔丙基溴化镁	269
氯化铜	222	1,3-噻唑烷-2-硫酮	270
氯化锌	224	三苯基硅烷	271
氯化锌乙醚复合物	225	三苯基膦	272
氯化亚砷	227	三苯基膦-碘	274
2-氯-1-甲基吡啶碘盐	228	三苯基膦-偶氮二羧酸二乙酯	275
(氯甲基)甲基醚	229	三苯基膦-四氯化碳	276
		三苯基膦-四溴化碳	277
		三苯基膦-四碘化碳	278

三丁基磷	279	叔丁基二甲基氯硅烷	329
三丁基锡锂	280	叔丁基锂	330
三丁基乙炔基锡	281	1-(叔丁氧基碳酸)咪唑	331
三氟甲磺酸	282	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-双(二苯基膦基)丁烷	332
三氟甲基磺酸酐	283	1,2-双(二苯基膦基)乙烷	333
三氟甲基磺酸铜	285	1,2-双(2,5-二乙基磷杂环戊基)苯	335
(三氟甲基)三甲基硅烷	286	双(乙酰丙酮)氧钒	336
三氟氧钒	287	四吡啶重铬酸合钴(II)	337
三氟乙酸	288	四丙基高钨酸铵	338
三氟乙酸酐	290	四(三苯基膦)钨	339
2,4,6-三甲基苯磺酰氯	291	四烯丙基锡	341
2,4,6-三甲基苯锂	292	四氧化钒- <i>N</i> -甲基吗啉- <i>N</i> -氧化物	342
三甲基碘硅烷	293	四氧化钒-铁氯化钾	343
3-(三甲基硅基)-1-丙炔	295	四氧化钨	345
(三甲基硅基)重氮甲烷	296	四乙酸二铈(II)	347
2-(三甲基硅基)-1,3-二噻烷	297	四乙酸铅	348
(三甲基硅基)二乙胺	298	四乙烯基锡	349
2-(三甲基硅基)噻唑	299	四异丙氧基钛	350
三甲基氯硅烷	300	碳酸二乙酯	352
三甲基氧基硅烷	301	碳酸酐二叔丁酯	353
三甲氧基硼氢化钠	303	碳酸铯	354
2,4,6-三氯苯甲酰氯	304	碳酸银-C 盐	355
三氯化铊	305	<i>N,N</i> -碳酸二咪唑	356
三氯化铊	306	L-天冬氨酸	357
三氯化钨	307	五氟代苯酚	359
三氯化磷	308	五硫化二磷	360
三氯化铝	309	五氯化磷	361
三氯化钛	311	五氯化铋	362
三氯氧磷	312	五氧化二磷	363
三(三氟乙酰)硼氢化钠	313	烯丙基二苯基氧磷	364
三叔丁基磷	314	烯丙基三甲基硅烷	365
三溴化磷	315	2-硝基苯磺酰氯	366
三溴化铟	316	硝酸铈铵	367
<i>N</i> -(三乙基铵磺酰基)氨基甲酸甲酯	317	锌-铜偶合剂	369
三乙基硅烷	318	锌-乙酸	370
三乙基硼烷	319	新戊酸	371
三乙基氧四氟化硼	321	溴	372
三乙酸锰(III)	322	溴代丙酮	374
1,1,1-三乙酰氧-1,1-二氢-1,2-苯磺酰-3-		<i>N</i> -溴代丁二酰亚胺	375
(1 <i>H</i>)-酮	323	溴化(1,3-二氧戊环-2-亚甲基)三苯基磷	377
三乙酰氧基硼氢化钠	324	溴化镁-乙醚配合物	378
三异丁基硼氢化锂	325	溴化硼	379
三异丙氧基甲基钛	326	溴化氟	380
叔丁醇钾	327	溴化铜	381

溴化(烯丙基)三苯基磷·····	383	乙基溴化镁·····	405
溴化锌基乙酸乙酯·····	383	乙基溴化镁-碘化亚铜·····	407
溴化(溴甲基)三苯基磷·····	385	乙基乙烯基醚·····	407
溴化亚铜·····	386	乙酸乙烯基酯·····	408
溴化乙烯基三苯基磷·····	387	乙烯基三丁基锡·····	410
2-溴甲基丙烯酸乙酯·····	388	乙烯基三甲基硅烷·····	411
亚甲基三苯基膦烷·····	389	乙烯基溴化镁·····	412
亚磷酸二苯酯·····	390	乙酰丙酮镍(II)·····	413
亚磷酸二乙酯·····	392	乙酰丙酮铜·····	414
亚磷酸三甲酯·····	393	2-乙酰氧基-2-丙烯腈·····	415
亚磷酸三乙酯·····	394	1-乙酰氧基-1,3-丁二烯·····	416
亚硝酸钠·····	395	乙氧基三甲基硅乙炔·····	417
氧化铝·····	396	乙氧羰基次甲基三苯基膦烷·····	418
乙二醇·····	397	异丙烯基乙酸酯·····	419
1,2-乙二硫醇·····	399	异丁烯·····	421
乙二酸·····	400	异硫氰酸苯酯·····	422
乙二酸二乙酯·····	401	原甲酸三乙/甲酯·····	423
乙二酰氯·····	402	原乙酸三乙酯·····	424
乙基碘化锌·····	403	10-樟脑磺酸·····	425
乙基锂·····	404		

(R)-(-)-2-氨基-2-苯基乙醇

【英文名称】 (R)-(-)-2-Amino-2-Phenylethanol

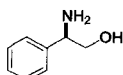
【分子式】 C₈H₁₁NO

【分子量】 137.18

【CA 登录号】 [56613-80-0]

【缩写和别名】 (R)-(-)-Phenylglycinol, (R)-(-)-苯基甘氨酸

【结构式】



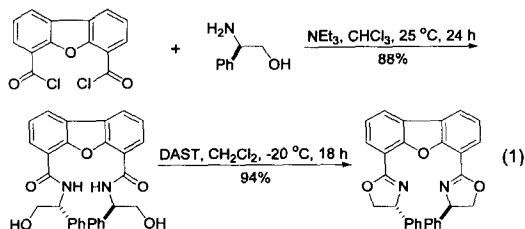
【物理性质】 bp 75~77 °C, $[\alpha]^{24} -31.7^\circ$ (c 0.76, 1 mol/L HCl); 溶于大多数有机溶剂, 可以在多种溶剂中使用。

【制备和商品】 该试剂在国内化学试剂公司有销售。

【注意事项】 该试剂在室温下稳定。

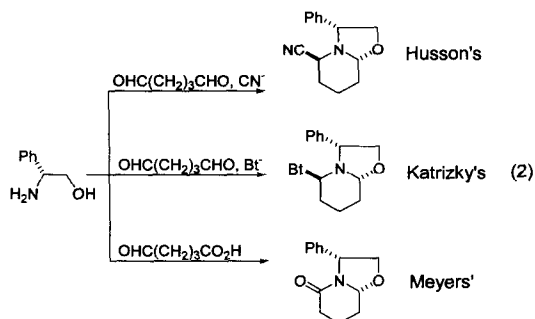
手性 2-氨基-2-苯基乙醇在有机合成中主要被用于不对称催化反应中的手性配体或者不对称合成中的手性辅助合成试剂。(R)-(-)-2-氨基-2-苯基乙醇在手性拆分中比它的对映体廉价, 因此得到更广泛的应用。

该试剂具有手性 1,2-氨基-羟基结构, 可以与金属离子形成稳定的五元环配合物。该试剂本身不是一个很好的手性配体, 但是经过衍生化后得到的各种各样的酰胺或者噁唑衍生物已经证明是非常优秀的手性配体 (式 1)^[1-3]。

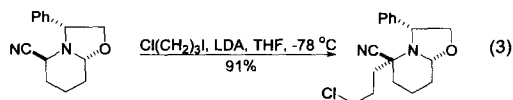


该试剂与二羰基化合物发生缩合反应可以方便地构筑手性 5~7 元环状结构。根据二羰基化合物的不同或者亲核试剂的不同, 可以获得

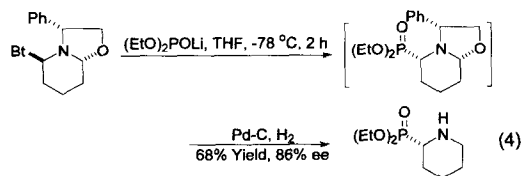
三种主要类型的反应中间体: (1) Husson 中间体; (2) Katritzky 中间体; (3) Meyers 中间体 (式 2)^[4-6]。在它们的分子中均含有苄胺结构, 如果在适当的脱苄基条件下脱去苄基, 便可以获得相应的手性含氮杂环化合物或者天然产物。



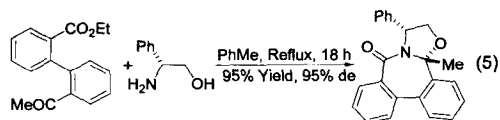
Husson 中间体中氰基以及氰基致活的次甲基的烷基化反应是该中间体最主要的反应位点。通过与不同的试剂发生进一步的反应, 可以得到一般方法难以得到的手性含氮杂环化合物 (式 3)^[7,8]。



Katritzky 中间体虽然只是用苯并三氮唑取代了 Husson 中间体中的氰基, 但是由于苯并三氮唑是一个非常好的离去基团, 所以可以在苯并三氮唑的位置上直接发生亲核取代反应 (式 4)^[9,10]。



Meyers 中间体可以通过设计不同的二羰基化合物直接引入一些官能团外, 还可以通过在酰胺的羰基邻位进行各种不同的反应 (式 5)^[11,12]。



参考文献

1. Iserloh, U.; Oderaotshi, Y.; Kanemasa, S.; Curran, D. P. *Org. Synth.*, **2003**, *80*, 46.
2. Fang, T.; Du, D.-M.; Lu, S.-F.; Xu, J. *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 2081.
3. Weissberg, A.; Halak, B.; Portnoy, M. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4556.
4. Husson, H.-P.; Royer, J. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 383.
5. Katritzky, A. R. *J. Heterocyclic Chem.*, **1999**, *36*, 1501.
6. Meyers, A. I.; Brengel, G. P. *Chem. Commun.*, **1997**, 1.
7. Roulland, E.; Cecchin, F.; Husson, H.-P. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4474.
8. Cutri, S.; Bonin, M.; Micouin, L.; Husson, H.-P.; Chiaroni, A. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 2645.
9. Zheng, J.-F.; Jin, L.-R.; Huang, P.-Q. *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 1139.
10. Katritzky, A. R.; Qiu, G.; Yang, B.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 6699.
11. Amat, M.; Perez, M.; Llor, N.; Escolano, C.; Luque, J. F.; Molins, E.; Bosch, J. *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 8681.
12. Penhoat, M.; Levacher, V.; Dupas, G. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 9517.

[HYF]

(S)-1-(α -氨基苄基)-2-萘酚

【英文名称】 (S)-(+)-1-(α -Aminobenzyl)naphth-2-ol

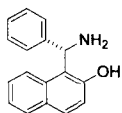
【分子式】 C₁₇H₁₅NO

【分子量】 249.31

【CA 登录号】 [219897-38-8]

【缩写和别名】 (S)-Betti Base, (S)-Betti 碱

【结构式】



【物理性质】 mp 133~134 °C, [α]_D²⁵ +94.1 (c 1.0, CHCl₃), 溶于大多数有机溶剂。

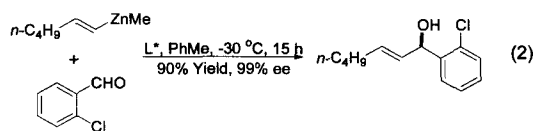
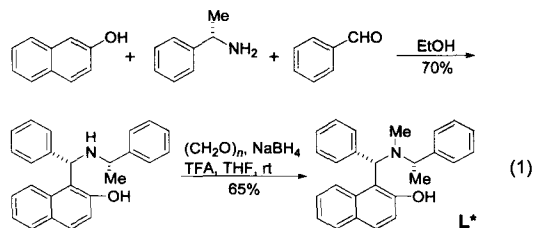
【制备和商品】 国内外试剂公司均有销售, 实验室可以按照标准的实验步骤合成和拆分^[7]。

【注意事项】 该试剂在游离胺状态下不稳定, 会自动分解。一般以盐酸盐或者酒石酸盐的形式储存和使用。

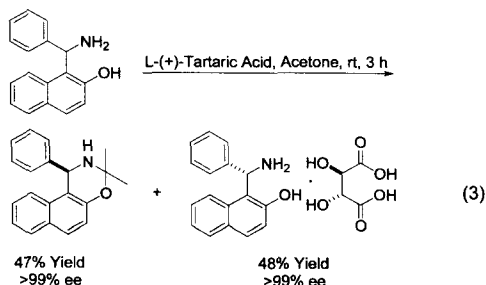
(S)-1-(α -氨基苄基)-2-萘酚[(S)-Betti 碱] 在有机合成中主要被用于不对称催化反应中的手性配体或者不对称合成中的手性辅助合成试剂。(S)-Betti 碱在手性拆分中比它的对映体廉价, 因此得到更广泛的应用。

外消旋 Betti 碱的合成已经有近百年的历史, 由于容易发生逆 Mannich 反应, 因此直到 1998 年才再次被拆分^[1,2]。但是用该方法拆分的手性 Betti 碱没有应用方面的报道。

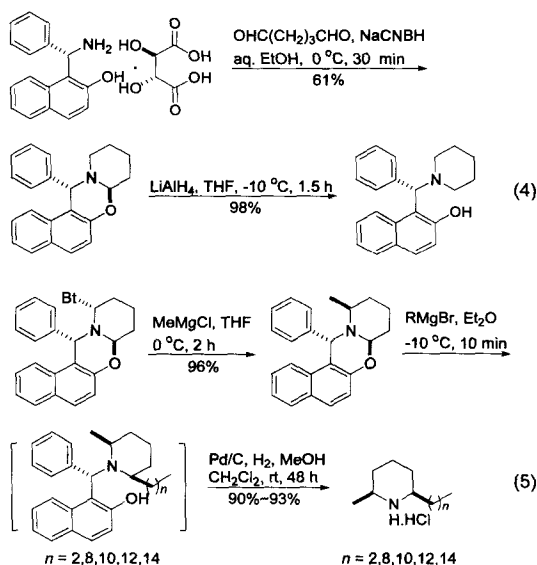
手性 Betti 碱具有 1,3-氨基-羟基结构, 可以与金属离子形成稳定的六元环配合物。该试剂本身不是一个很好的手性配体, 但是它的许多叔胺衍生物已经证明是非常优秀的手性配体, 并用于金属离子催化的不对称反应。这些手性 Betti 碱的叔胺衍生物主要是通过直接拆分或者使用手性胺进行的 Mannich 反应来制备 (式 1, 式 2)^[3-6]。



最近文献报道了外消旋 Betti 碱在丙酮溶液中被高效动力学手性拆分的方法, (S)-Betti 碱作为酒石酸盐可以定量地从反应体系中沉淀出来, (R)-Betti 碱则同时被转化成为相应的缩酮衍生物。(S)-Betti 碱酒石酸盐不仅是该试剂的一种安全储存方式, 而且可以代替 (S)-Betti 碱直接参与反应 (式 3)^[7]。



该试剂与二羰基化合物发生缩合反应可以方便地构筑手性5-7元含氮环状结构。它可以发生手性苯基甘氨酸醇相似的反应,但具有下列明显的优势:(1)该试剂是一个氨基酚化合物,具有更高的反应活性。(2)该试剂的羟基直接与位阻很大的萘环相连,所以反应具有较高的立体选择性。该试剂与末端二醛发生缩合反应生成的噁嗪中间体既可以用于手性配体的合成(式4)^[8],也可以用于含有手性吡啶的天然产物的全合成(式5)^[9]。



参考文献

- Cardellicchio, C.; Ciccarella, G.; Naso, F.; Schingaro, E.; Scordari, F. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, *9*, 3667.
- Cardellicchio, C.; Ciccarella, G.; Naso, F.; Perna, F.; Tortorella, P. *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14685.
- Ji, J.-X.; Wu, J.; Au-Yeung, T. T.-L.; Yip, C.-W.; Haynes, R. K.; Chan, A. S. C. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 1093.
- Ji, J.-X.; Qiu, L.-Q.; Yip, C. W.; Chan, A. S. C. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 1589.
- Liu, D.-X.; Zhang, L.-C.; Wang, Q.; Da, C.-S.; Xin, Z.-Q.; Wang, R.; Choi, M. C. K.; Chan, A. S. C. *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 2733.
- Cimarelli, C.; Palmieri, G.; Volpini, E. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, *13*, 2417.
- Dong, Y.; Li, R.; Lu, J.; Xu, X.; Wang, X.; Hu, Y. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 8617.
- Lu, J.; Xu, X.; Wang, S.; Wang, C.; Hu, Y.; Hu, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 2900.

- Wang, X.; Dong, Y.; Sun, J.; Xu, X.; Li, R.; Hu, Y. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 1897.

[HYF]

氨基磺酸

【英文名称】 Sulfamic Acid

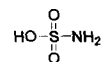
【分子式】 $\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$

【分子量】 97.09

【CA 登录号】 [5329-14-6]

【缩写和别名】 SA

【结构式】



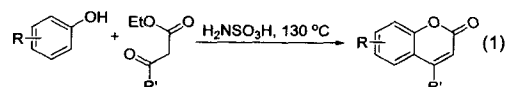
【物理性质】 一种干燥的、非挥发性、非吸湿性、无味、非腐蚀性晶状固体,具有很好的稳定性。在水中能中等程度溶解,与常见非极性溶剂如 THF 或甲苯等很难混合。

【制备和商品】 氨基磺酸在各大试剂公司均有销售。

【注意事项】 氨基磺酸在空气中不吸湿,在室温和干燥环境下能长期保存。化学性质稳定,其水溶液有较强酸性,对金属有腐蚀作用。

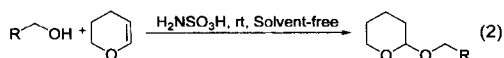
SA 是一个非常有效的固体酸催化剂,能用于许多官能团的保护和去保护反应。可应用于许多有机转化反应,如 Beckmann 重排、分子内或分子间 Diels-Alder 反应、Pechmann 缩合和 Biginelli 缩合反应等。SA 对于需要高离子化的非挥发性酸的反应特别有效。

SA 能用于传统酸催化的苯酚与 β -酮酯的 Pechmann 缩合反应(式1)^[1],这为香豆素衍生物的合成提供了一种简单、廉价、干净和高效的方法。

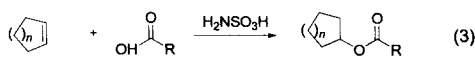


SA 也能有效催化烯基醚与各种醇的加成

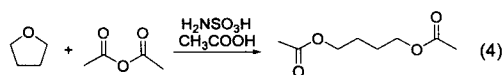
反应(式 2)^[2], 反应不需要溶剂的参与, 条件温和, 操作简单。



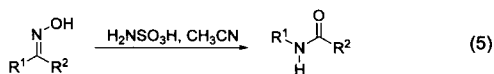
SA 能有效催化环烯底物对脂肪酸的加成酯化反应(式 3)^[3], 反应不但产率高, 而且催化剂也能简单回收利用。



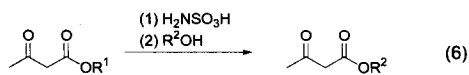
在 THF 对酸酐的乙酰解反应中, SA 能代替常规金属路易斯酸催化剂, 高效、绿色地实现 1,4-二酰氧基丁烷的合成(式 4)^[4]。



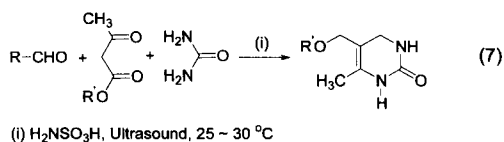
Beckmann 重排反应能在 SA/乙腈系统催化下进行(式 5)^[5], 避免了碱性中和试剂的使用, 反应高效、简单, 为酰胺的合成提供了一种绿色的方法。



1-丙基-3-甲基咪唑啉氯离子液体调节的 SA 催化剂能用于化学选择性实现 β -酮酯的转移酯化反应(式 6)^[6]。该反应中的离子液体不但起到了溶解 SA 的作用, 同时也是一个化学选择性催化剂。

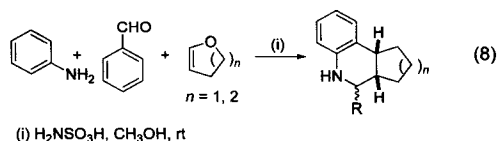


在超声波作用下, SA 能催化醛、 β -酮酯和尿素的三组分缩合反应(式 7)^[7], 高产率地得到二氢喹啉酮。

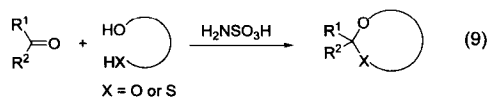


SA 也能催化分子内或分子间 Diels-Alder 反应, 如苯甲醛、苯胺和电富性亲二烯体(如

2,3-二氢呋喃)的三组分反应, 高产率地得到四氢喹啉衍生物(式 8)^[8]。



SA 也能用于催化羰基化合物的缩醛化和缩酮化反应(式 9)^[9]。



参考文献

- Singh, P. R.; Singh, D. U.; Samant, S. D. *Synlett*, **2004**, 1909.
- Wang, B.; Yang, L. M.; Suo, J. S. *Synth. Commun.*, **2003**, *33*, 3929.
- Wang, B.; Gu, Y. L.; Yang, L. M.; Suo, J. S. *Catal. Lett.*, **2004**, *96*, 71.
- Wang, B.; Gu, Y. L.; Gong, W. Z.; Kang, Y. R.; Yang, L. M.; Suo, J. S. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 6599.
- Wang, B.; Gu, Y. L.; Luo, G. Y.; Yang, T.; Yang, L. M.; Suo, J. S. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 3369.
- Wang, B.; Yang, L. M.; Suo, J. S. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 5037.
- Li, J. T.; Han, J. F.; Yang, J. H.; Li, T. S. *Ultrason. Sonochem.*, **2003**, *10*, 119.
- Nagarajan, R.; Magesh, C. J.; Perumal, P. T. *Synthesis*, **2004**, 69.
- Gong, W. Z.; Wang, B.; Gu, Y. L.; Yan, L.; Yang, L. M.; Suo, J. S. *Synth. Commun.*, **2004**, *34*, 4243.

[XCJ]

钡-硫酸钡

【英文名称】 Palladium on Barium Sulfate

【分子式】 Pd/BaSO₄

【分子量】 Pd [106.42]

【CA 登录号】 [7440-05-3]

【缩写和别名】 罗森蒙德催化剂

【结构式】 Pd/BaSO₄

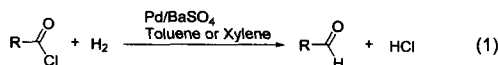
【制备和商品】 硫酸钡负载的 Pd 催化剂或者

活性炭负载的 Pd 催化剂在各大试剂公司均有销售, 也可自制而成。

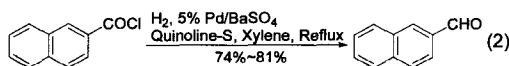
【注意事项】 钯/硫酸钡催化剂最好在密闭容器中保存。

将钯负载在硫酸钡或者活性炭上形成的混合试剂, 可以用于催化酰氯的氢化反应, 将酰氯转变为相应的醛化合物。

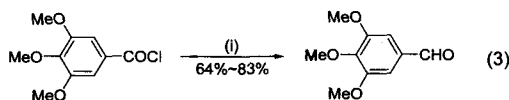
钯催化的将酰氯转变为醛的氢化反应, 也称为“罗森蒙德反应”(式 1)^[1]。该反应初期的方法, 都是采用将氢气通入到酰氯的二甲苯或甲苯溶液中来完成的。尽管这一方法能够适用于大部分酰氯化合物, 但是进一步的还原反应如将醛转变为醇, 以及进一步形成酯、醚和烃类化合物等副反应会严重影响罗森蒙德反应的产率。



后续研究发现了一种更为可行的操作方法, 即在二甲苯或甲苯溶剂中, 采用钯/硫酸钡作催化剂, 采用喹啉-硫作调节剂, 通入氢气后回流反应能够高产率地实现苯酰氯的氢化反应(式 2)^[2]。



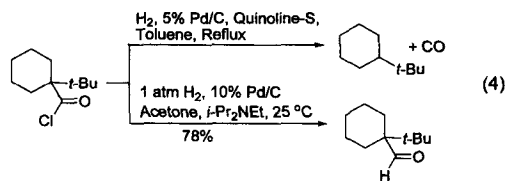
为了进一步克服传统罗森蒙德反应中使用的高温以及通氢气的危险, 将钯/硫酸钡替换为钯/碳, 并加入无水乙酸钠作为盐酸的吸收剂, 能够在温和条件下实现密闭体系的罗森蒙德反应(式 3)^[3], 从而为其工业化应用打下了良好的基础。



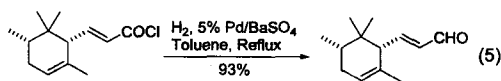
(i) 4 atm H₂, 10% Pd/C, Quinoline-S, Toluene, NaOAc, 40 °C

在反应体系中加入盐酸吸收剂如 *N,N*-二甲基乙酰胺、乙酸钠和乙基二异丙基胺等都能有效促进反应的进行, 能够在温和条件下实现立体禁阻的酰氯底物的氢化反应, 如采用传统

罗森蒙德反应方法, 1-叔丁基环己酰氯的氢化反应得到的主要是叔丁基环己烷产物, 而加入盐酸吸收剂乙基二异丙基胺后, 能够高产率得到相应的醛化合物(式 4)^[4]。



近年来的研究表明, 不管是传统方法还是新方法, 在实现酰氯到醛的转换中都是非常成功的, 如采用传统方法, 能够有效实现不饱和酰氯到不饱和醛的转换(式 5)^[5]。



参考文献

- Rylander, P. N. *Hydrogenation Methods*, Academic: New York, 1985.
- Hershberg, E. B.; Cason, J. *Org. Synth., Coll. Vol.* 1985, 3, 551.
- Wagner, D. P.; Gurien, H.; Rachlin, A. I. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1970, 172, 186.
- Peters, J. A.; van Bekkum, H. *Recl. Trav. Chim. Pays-bas*, 1971, 90, 1323.
- Maurer, B.; Hauser, A.; Froidevaux, J.-C. *Helv. Chim. Acta*, 1989, 72, 1400.

[XCJ]

钯/碳

【英文名称】 Palladium on Carbon

【分子式】 Pd

【分子量】 106.42

【CA 登录号】 [7440-05-3]

【结构式】 Pd/C

【物理性质】 黑色粉末或者是含有 0.5%~30% Pd 的小球; 不溶于所有的有机溶剂和酸性溶液。

【制备和商品】 该试剂已商品化, 各大试剂公