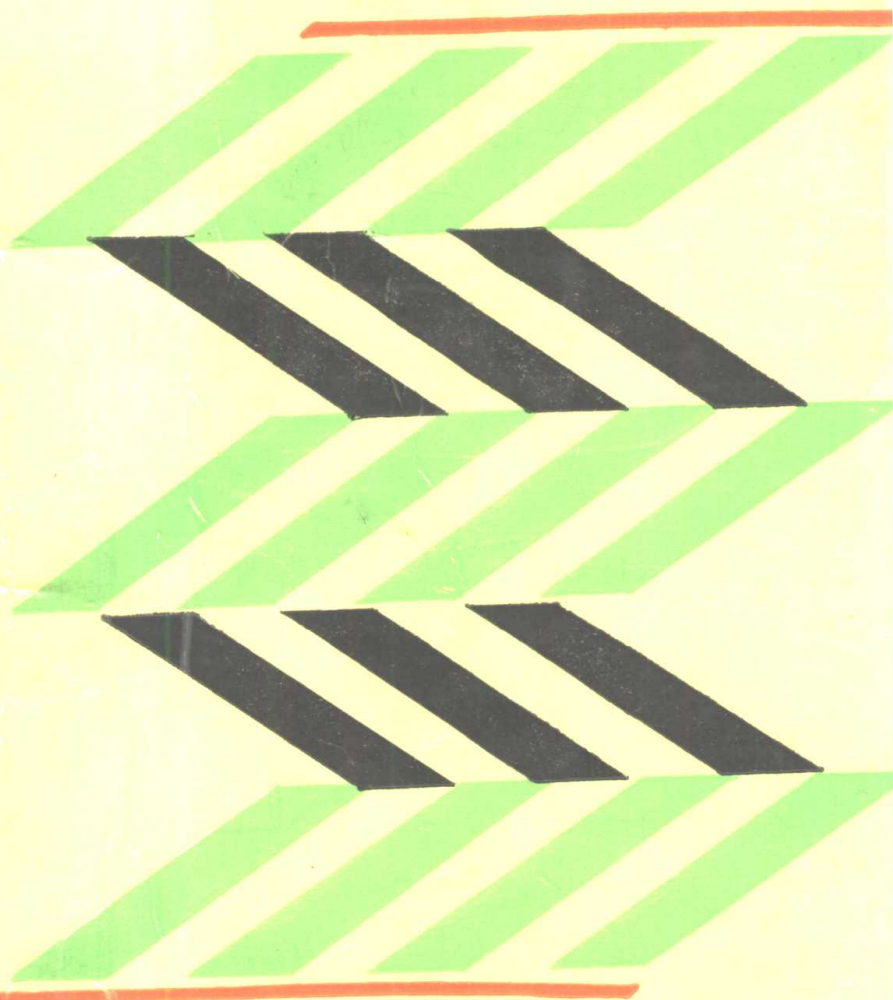


催化氢化在有机合成中的应用

姜麟忠 编



化学工业出版社

催化氢化在有机合成 中的应用

姜麟忠 编

化学工业出版社

本书主要叙述有机合成中的氢化与氢解。全书共分十九章：催化氢化的基本概念，氢化设备及安全措施，氢化的应用范围及反应条件。催化剂的制备和特点，炔烃的氢化，烯烃的氢化，硝基和亚硝基的氢化，腈的氢化，肟的氢化， $C=N$ 键的氢化，羰基的氢化，还原胺化作用，胺的还原烷基化，氢解，芳香环的氢化，含硫化合物的氢化，催化转移氢化，均相催化氢化和不对称氢化。本书以实际应用为主，书末的附录收集了与氢化有关的资料，还编排了索引便于查阅。

本书主要供从事有机合成的生产、科研和教学人员使用。

催化氢化在有机合成 中的应用

姜麟忠 编

责任编辑：何曙霓

封面设计：许立

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $15^{7/8}$ 字数358千字印数1—2,770

1987年9月北京第1版1987年9月北京第1次印刷

统一书号15063·3928定价3.60元

前 言

催化氢化是有机合成单元操作的重要手段之一，在近代有机合成中有着广泛的应用，尤其在药物合成中占有重要的地位。

采用催化氢化的方法可以大幅度降低产品成本，提高质量，增加收率，缩短反应时间和减少三废污染。特别是制备那些用其它还原方法难以或根本不能得到的化合物，更具有优越性，因此受到人们的普遍重视。

实践证明，如果采用必要的安全措施，氢化过程会象其它化学反应一样安全。

有关催化氢化在有机合成中的应用，催化剂的选择、制备、使用方法、反应经验、内在规律和安全防护等，大都分散在有关文献中，使用起来非常不便。因此，本书为了适应催化氢化技术的发展，从实用的角度出发，主要包括了催化剂、溶剂、反应条件、注意事项和安全措施等内容；还选择了一些可靠的有代表性的操作方法和注释，供读者使用时参考。本书还收集了一些国内外医药产品中间体及成品应用催化氢化的实例，对实际工作者有一定的参考价值。由于各类反应都有相似的地方、所以，读者可根据实例及原始文献所提供的催化剂和氢化条件举一反三，常常会取得事半功倍的效果。

在催化氢化领域中，均相氢化和不对称氢化等都是近年来的最新进展，具有潜在的突破意义。虽然目前未能广泛应用于生产，但随着各种高效均相催化剂的出现和完善，均相催化氢化一定会发展成为有工业意义的合成手段。为此本书也综述了

这两方面的现状与进展，供从事有机合成的工作者参考。

本书稿虽几经修改补充，但由于编者水平所限及实际经验不足，缺点和错误在所难免，衷心恳请读者予以指正。

编 者

目 录

第一章 催化氢化的基本概念	1
一、多相催化氢化和均相催化氢化	1
二、还原、氢化和氢解	3
三、氢化催化剂	4
四、催化剂活性的表示法	6
五、选择氢化	8
六、载体	10
七、催化剂的中毒和积炭	12
八、催化学说简介	15
第二章 氢化设备及安全措施	17
第一节 氢化设备	17
一、常压氢化	18
1. 常压氢化装置	18
2. 常压氢化操作	21
3. 常压氢化吸氢量的估算	21
二、低压氢化（即中压氢化）	22
三、高压氢化	22
1. 高压釜的组成	24
2. 控制原理	25
3. 高压釜的安装和使用	31
4. 其它辅助设备及部件	36
第二节 催化氢化过程的安全问题	42
第三章 氢化的应用范围及反应条件	45
一、氢化的应用范围	45
二、作用物的纯度、结构与氢化反应的关系	48

三、氢化反应的溶剂和介质	51
四、常用的溶剂及其简单性质	53
五、反应温度、压力和接触时间	56
六、搅拌	58
七、催化剂的用量	59
八、催化剂的使用	61
第四章 催化剂的制备及特点	64
第一节 催化剂的制备	65
一、热分解法 (亦称固相反应法或干法)	65
二、沉淀法 (亦称湿法)	65
三、骨架催化剂	66
四、还原法	66
第二节 催化剂的制备方法及其特点	67
一、贵金属催化剂的制法	67
(一) 铂催化剂	67
(二) 钯催化剂	74
(三) 铑催化剂	82
(四) 钌催化剂	83
(五) 铱催化剂	84
(六) 铼催化剂	85
二、骨架镍催化剂的制法	86
1. W-1型拉尼镍	88
2. W-2型拉尼镍	88
3. W-3型拉尼镍	89
4. W-4型拉尼镍	89
5. W-5型拉尼镍	92
6. W-6型拉尼镍	92
7. W-7型拉尼镍	95
8. T-1型拉尼镍	95

9. 拉尼-漆原镍催化剂	96
10. 拉尼镍-铁催化剂	96
三、其它氢化催化剂的制法	97
1. 添加第三组分构成的催化剂	97
2. 用镍-镁合金制的镍催化剂	98
3. 硼化镍 (NiB)	98
4. “通用油产品”氢化催化剂	99
5. 氧化铬铜催化剂	99
6. 拉尼钴催化剂	100
参考文献	101
第五章 炔烃的氢化	104
一、炔键的饱和及半氢化	104
二、选择氢化	107
三、应用实例	109
参考文献	110
第六章 烯烃的氢化	112
一、单烯的氢化	112
二、 α, β -不饱和酸及其有关化合物的氢化	115
三、二烯和多烯的氢化	116
四、其它有还原性基团存在时的氢化	119
五、氢解	122
六、有卤素共存时的氢化	123
七、双键的迁移	124
八、应用实例	125
参考文献	133
第七章 硝基和亚硝基的氢化	136
一、芳香化合物系统	136
1. 芳香族硝基化合物的氢化	136
2. 不饱和杂环化合物的氢化	140

3. 在不饱和稠杂环的苯环上硝基的氢化	142
4. 选择氢化	143
二、非芳香族硝基化合物系统	145
1. 硝基环烷烃的氢化	147
2. 硝基烷醇的氢化	147
3. 部分氢化	148
4. 选择氢化	149
5. <i>N</i> -硝基的氢化	151
三、亚硝基化合物系统	151
1. 芳香亚硝基化合物的氢化	151
2. 亚硝胺的氢化	152
四、其它	152
1. 联氨催化氢化硝基化合物	152
2. 缩合反应	153
五、应用实例	153
参考文献	158
第八章 腈的氢化	163
一、在氨中用拉尼镍氢化	164
二、用铈催化剂的氢化	166
三、用钴催化剂的氢化	167
四、在酸性介质中进行氢化	168
五、选择氢化	171
1. 有双键存在	171
2. 有羰基存在	172
3. 双腈	173
4. 有可被氢化的其它基团	173
六、其它	174
七、反应实例	174
参考文献	176

第九章 肟的氢化	179
一、用拉尼镍氢化	180
二、用铈氢化	182
三、用钼和铂氢化	182
四、部分氢化	185
五、选择氢化	185
1. 有氰基存在	185
2. 有羰基存在	186
3. 存在可被氢解的基团	187
(1) <i>O</i> -和 <i>N</i> -苄基	187
(2) 卤素	188
六、注意	188
七、应用实例	190
参考文献	190
第十章 C=N键的氢化	192
一、醛亚胺和酮亚胺的氢化	192
二、还原吡嗪(连氮)	196
三、腈的氢化	197
四、氢化半卡巴腈和腈	200
五、选择氢化	200
1. 有烯键存在	200
2. 有 <i>N</i> -和 <i>O</i> -苄基存在	201
3. 有卤素存在	201
六、反应实例	203
参考文献	205
第十一章 羰基的氢化	206
一、脂肪族和脂环族羰基的氢化	206
二、芳香醛和酮的氢化	210
三、注意	212

四、氨基醛和氨基酮的氢化	213
五、二酮的氢化	214
六、羰基生成亚甲基	215
七、选择氢化	216
八、反应实例	219
参考文献	222
第十二章 还原胺化作用	225
一、使用拉尼镍	226
二、注意	227
三、使用贵金属催化剂	227
四、选择氢化	228
1. 有烯键存在	228
2. 有卤素存在	229
五、反应实例	229
参考文献	230
第十三章 胺的还原烷基化	232
一、催化剂	235
二、用醛烷基化胺	236
三、用环酮和芳酮进行还原烷基化	238
四、用其它酮进行的还原烷基化	240
五、选择氢化	242
六、反应实例	243
参考文献	246
第十四章 氢解	248
一、脱苄及其有关反应	248
二、碳氧键的氢解	250
(一) 芳基甲醇及其衍生物	250
(二) 苄基醚	252
(三) 苄基酯	253

(四) 苄氧羰基	254
三、苄胺及其有关化合物的氢解	255
(一) 季铵	255
(二) 叔胺	256
(三) 曼里期碱	257
(四) 仲胺	257
(五) <i>N</i> -苄基	258
(六) 氢解烯丙氧和烯丙氮系统	259
(七) 选择氢化	260
1. <i>N</i> -苄基型基团存在时	260
2. <i>O</i> -苄基型基团存在时	261
3. 苄基醇和 <i>N</i> -苄基共存时	261
4. 苄醚和 <i>N</i> -苄基共存时	261
5. 苄酯和 <i>N</i> -苄基共存时	261
6. 在其它易被还原基团的存在下, <i>O</i> -(或 <i>N</i> -) 苄基的氢解	261
四、脱卤	263
(一) 在中性介质中氢解	266
(二) 在酸性介质中氢解	267
(三) 选择氢化	267
1. 不同的卤素	267
2. 有相同的卤素存在时	268
3. 在饱和杂环化合物中的选择氢化	268
4. 有其它官能团存在时	269
五、羧基及酰基的氢解	272
(一) 酸和酯	272
(二) 酸酐	275
(三) 内酯	276
(四) 酰胺、酰亚胺和内酰胺	277

(五) 酰基	278
六、醇的氢解	278
七、醚的氢解	280
1. 开链醚	280
2. 环醚	280
3. 选择氢化	282
八、缩醛和缩酮的氢解	282
九、过氧化物的氢解	283
十、叠氮化合物的氢解	283
十一、肼、脲的氢解	283
十二、非芳香碳环的氢解	285
十三、非芳香 <i>N</i> -杂环的氢解	286
十四、非芳香 <i>O</i> - <i>N</i> 杂环的氢解	287
1. 三员环和四员环	287
2. 五员环和六员环	288
十五、罗泽曼德还原	290
十六、脱硫氢解	292
十七、反应实例	294
1. 脱苄	294
2. 脱苄酯碳酰	297
3. 脱卤	297
4. 脱羧	300
5. 脱甲基硫酸	301
6. 偶氮化合物	301
7. 脱氨基	301
8. 氢解开环	302
9. 脱硫	302
10. 环合	302
11. 脱二甲氨基或苯胺基	303

12. 氮—氧键脱氧	303
13. 脱烷氧基	304
参考文献	304
第十五章 芳香环的氢化	312
一、苯和单杂环化合物	312
1. 还原用的催化剂	312
2. 用铈还原	313
3. 用铂还原	317
4. 用钨还原	319
二、混合单杂环	321
三、季铵碱环	322
四、部分还原	322
1. 单环化合物	322
2. 多环化合物	324
五、喹啉和异喹啉	325
六、其它含氮多环化合物	327
七、在各种强酸中还原多环化合物	329
八、全氢化多环化合物	329
1. 低压用铈还原	330
2. 用钨还原	331
九、选择氢化	332
十、反应实例	335
1. 芳环氢化	335
2. 杂环氢化	336
参考文献	338
第十六章 含硫化合物的氢化	343
一、非环含硫化合物的氢化	344
1. 二硫化物	344
2. 硫醚	344

3. 亚砷及其有关化合物 (RSOR')	347
4. 砷、磷胺及其有关化合物	347
二、环状含硫化合物的氢化	349
1. 噻吩	349
2. 苯并(或二苯并)噻吩	351
3. 噻唑	351
4. 苯并噻唑	351
5. 噻二唑	352
6. 吩噻嗪	352
7. 含硫环的饱和	352
三、反应实例	353
参考文献	354
第十七章 催化转移氢化	356
一、反应条件	357
1. 氢给予体的性质	357
2. 溶剂的作用	362
3. 温度的影响	363
4. 催化剂的作用	363
二、转移氢化的应用	364
(一) 还原多重键	365
1. 烯键	365
2. 炔键	365
3. 羰基	366
4. 腈	366
5. 亚胺、羟胺和肟	368
6. 偶氮化合物	368
7. 硝基化合物	368
(二) 氢解	369
1. 腈	369

2. 卤素	369
3. 烯丙基和苄基	370
4. 胺	371
(三) 其它应用	371
三、应用实例	372
参考文献	372
第十八章 均相催化氢化	375
一、均相催化剂与作用过程	376
1. 催化剂的组成	377
2. 均相催化过程	378
3. 氢化络合物的形成及氢分子活化机理	379
4. 配位体与中心金属之间的M—L键的性质 及配位体空间效应	379
二、均相催化氢化的应用	380
1. 还原没有空间位阻的烯键和炔键	381
2. 选择性还原末端烯键和炔键	381
3. 制备四取代烯烃	382
4. 选择还原有共轭碳基的烯烃	382
5. 选择还原含氯和醚键的烯烃	383
6. 选择还原 α, β -不饱和硝基、氰基、酮和醛等 化合物中的双键	384
7. 环内双键的选择性还原	384
8. 生成顺式加成产物	385
9. 不产生双键迁移的氢化	385
10. 能用于氢氘交换	385
11. 能用于敏感化合物的还原	386
三、常用均相催化剂的制备	387
1. 三(三苯基膦)氯化铑	387
(1) 制备方法	388

(2) 反应实例	388
2. 三(三苯基膦)二氯化钨	389
(1) 制备方法	389
(2) 反应实例	390
3. 三氯三(吡啶)铑-氢硼化钠	390
(1) 制备方法	391
(2) 反应实例	391
4. 氢化五氰钴盐	391
(1) 制备方法	391
(2) 反应实例	392
5. 阳离子络合物	392
(1) 制备方法	393
四、均相催化剂的载体化	393
(一) 物理吸附法(浸渍法)	394
(二) 化学结合法	395
1. 以聚苯乙烯为载体的均相催化剂	396
2. 以二氧化硅为载体的均相催化剂	398
五、金属簇络合物的催化氢化作用	401
参考文献	405
第十九章 不对称氢化	409
一、均相不对称氢化催化剂	410
(一) 手征性中心在磷原子上的配位基	413
1. 甲基苯基丙膦	413
2. 烷基甲基苯膦	414
3. 邻茴香基环己基甲膦(ACMP)	414
4. 芳基甲基苯基膦	414
5. 1,2-双(2-甲氧苯基苯基膦)乙烷(DIPAMP)	415
(二) 手征性中心在碳原子上的配位基	418
1. 自新萘醇衍生出来的配位基(NMDPP)	418