

有机合成中的 相转移催化作用

范如霖 徐传宁 编译

上海科学技术出版社

有机合成中的 相转移催化作用

范如霖 徐传宁 编译

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书系以最近出版的“Phase transfer catalysis in organic chemistry”为蓝本,经编译补充而成。全书共分十七章。第1章着重阐述相转移催化的基本原理。第2~14章分别介绍这一技术在各类反应中的应用,并列举反应实例。第15章分析在相转移条件下反应活性的改变。而最后则提出了常用催化剂的合成方法,便于读者参考。书末的附录搜集了近期文献。

本书可供大专院校师生、有机合成的研究工作者及工厂实验室人员参考。

有机合成中的相转移催化作用

范如霖 傅宁 编译

上海科学技术出版社出版

(瑞金二路450号)

上海发行所发行 无锡春远印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张14.875 字数328,000

1982年2月第1版 1982年2月第1次印刷

印数:1-4,100

统一书号:13119·943 定价(科五)1.80元

编译者的话

作为一种有机合成技术,相转移催化已愈来愈广泛地得到实际应用,并为我国化学工作者所了解。我们编译本书的目的在于比较系统和全面地反映这一领域内的成就,促使这一新技术能为更多有关人员所掌握和采用。

相转移催化技术发端于工厂实验室,它不但具有简化生产工艺,降低成本及减少污染等一系列优点,而且还会给实验室的研究工作带来新的进展。尽管相转移催化在理论上还存在着一些有待进一步探讨的问题,然而利用这一新的合成技术来改革经典的合成反应,却大大开拓了它在工业生产和实验室合成中的应用范围。

本书译自 W. P. Weber 和 G. W. Gokel 所著 “Phase Transfer Catalysis in Organic Chemistry” (1977)。原书共分十六章,其中第十六章为“相转移催化的新进展”系原作者摘录了 1976 年底至 1977 年初的重要论文。在编译中为了方便我们将该内容分别穿插到前面相应的章节内。同时,我们另外编写了下列几个部分:①“相转移催化剂的制备方法”作为译文的第十六章。②截至完稿之日的绝大部分新文献作为译文的第十七章。③一些典型的反应实例分别作为第二章至第十四章的附录。④原书第二章至十四章显得小节过多,而且内容过于简略,因此在编译中将内容相近的有关小节加以归并和充实,以便读者参考。

在编译过程中,虽然我们改正了原书中的一些错误,但

由于我们水平有限，译文中仍难免有错，欢迎读者们批评指正。

本书承我院冯成湜教授于百忙中精心审阅，特此表示诚挚的谢意。

编译者 1978.12.31

缩 写 表

缩 写	含 意
Aliquat 336	即 TCMAC, 氯化三辛基甲基铵
BMEB	溴化 <i>N</i> -苄基- <i>N</i> -甲基麻黄碱
BPB	溴化丁基吡啶
BTEAB	溴化苄基三乙铵
BTEAC	氯化苄基三乙铵
BTMAC	氯化苄基三甲铵
BTMAF	氟化苄基三甲铵
c-	环-, 如 C-C ₆ H ₁₁ , 环-己烷
18-C-6	18-冠-6-聚醚
Cn ⁰ (Cs ⁰ , K ⁰ , Na ⁰)	金属钙(金属铯、钾、钠)
CTEAB	溴化十六烷基三乙铵
CTEPB	溴化十六烷基三乙基磷
CTMAB	溴化十六烷基三甲铵
CTMAC	氯化十六烷基三甲铵
DBDMA	氯化二丁基二甲铵
DB-18-C-6	双苯基-18-冠-6-聚醚
DC-18-C-6	即 DCH-18-C-6, 双环己基-18-冠-6-聚醚
DCH-18-C-6	见 DC-18-C-6
DME	1, 2-二甲氧基乙烷
DMEB	溴化 <i>N</i> , <i>N</i> -二甲基麻黄碱
DMEBr	溴化 <i>N</i> -十二烷基- <i>N</i> -甲基麻黄碱
DMF	二甲基甲酰胺
DMSO	二甲基亚砷
DTFAB	溴化癸基三乙铵
HA	正-己胺
HDTBP	溴化十六烷基三丁基磷
HMPA	即 HMTT, 六甲基磷酸三胺
HMTT	见 HMPA
HEB	溴化庚基吡啶

(续表)

缩	写	含	意
HTBPC		氯化十六烷基三丁基磷	
HTEAB		溴化己基三乙铵	
<i>i</i> -		异-, 如 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ -, 异丙基	
LPB		溴化十二烷基吡啶	
LTEAB		溴化十二烷基三乙铵	
MeCN		乙腈	
MTNAC		氯化甲基三壬基铵	
MTPAB		溴化甲基三苯基铵	
<i>n</i> -		正-, 如 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -, 正丁基	
NBP		<i>N</i> -丁基哌啶	
OTEAB		溴化辛基三乙铵	
PTC		相转移催化作用, 或相转移催化的反应条件	
QX, Q ⁺ X ⁻		与阴离子配对的季铵或季铵阳离子	
TBA		三丁基胺	
TBA ⁺		四丁基铵阳离子	
TBAB		四丁基铵的溴化物或硫酸氢盐, 通常指后者	
TBAC		氯化四丁基铵	
TBACN		氟化四丁基铵	
TBAF		氟化四丁基铵	
TBAI		碘化四丁基铵	
TBA ⁺ N ₃ ⁻		叠氮化四丁基铵	
TBAOH, TBA ⁺ OH ⁻		氢氧化四丁基铵	
TBPC		氯化四丁基磷	
TCMAC		氯化三辛基甲基铵	
TEAC		氯化四乙铵	
TEBAC		见 BTEAC	
THF		四氢呋喃	
TIAA		三异戊基胺	
TMAB		溴化四甲铵	
TMEDA		<i>N</i> , <i>N</i> , <i>N'</i> , <i>N'</i> -四甲基乙二胺	
TMS		三甲硅基	
(TMS) ₂		六甲基乙硅烷	

(续表)

缩	写	含	意
TMS-CN		三甲硅基腈	
TOEPB		溴化三辛基乙基磷	
TOMAC		见 TCMAC	
TOPAC		氯化三辛基丙铵	
TLAB		溴化四丙铵	
TPAsC		氯化四苯基砷	
TPPB		溴化四苯基磷	
TPPC		氯化四苯基磷	
Ts		甲苯磺酰基	
Z		苄氧羰基	
马柯萨催化剂		即 BTEAC, 氯化苄基三乙铵	
布朗斯隆催化剂		四丁基铵硫酸氢盐	
斯托克斯催化剂		即 TOMAC, 氯化三辛基甲基铵	
18-冠-6		见 18-C-6	
冠醚		大环聚醚, 通常指 18-冠-6	
隐配化合物		具有三个大环的二氮聚醚	
[2, 1, 1]隐配化合物		具有三个大环的二氮聚醚, 在其三个桥链中, 两个桥链具有一个氧原子, 另一个桥具有两个氧原子	
[2, 2, 1]隐配化合物		同上, 但具有两个双氧桥链和一个单氧桥链	
[2, 2, 2]隐配化合物		同上, 每个桥链都具有两个氧原子	
[2, 2, B]隐配化合物		同上, 但第三个桥链联合着苯基	
[2 ₀ , 2 ₀ , 2 _s]隐配化合物		同上, 阿拉伯字下面的注脚表示桥链上含有的是氧或硫	
[3, 2, 2]隐配化合物		第三个桥链具有三个氧的隐配化合物	

人名反应音译表

中 文	英 文
韦悌希反应	Wittig Reaction
韦悌希-荷纳反应	Wittig-Horner Reaction
韦悌希-爱蒙斯反应	Wittig-Emmons Reaction
韦悌希-荷纳-爱蒙斯反应	Wittig-Horner-Emmons Reaction
西蒙斯-史密斯反应	Simmons-smith Reaction
多布纳-克诺文纳缩合	Doebner-Knoevenagel condensation
考泼重排	Cope Rearrangement
迈克尔加成	Michael Addition
达村斯缩合	Darzens Condensation
坎尼扎罗反应	Cannizzaro Reaction
库尔修斯重排	Curtius Rearrangement
威廉逊醚合成法	Williamson Synthesis
柯尼希斯-克诺尔反应	Koenigs-knorr Reaction
哈勒-巴俄尔裂解	Haller-Baner cleavage
荷夫曼异腈合成法	Hofmann isocyanide synthesis
菲凯斯坦反应	Finkelstein Reaction
斯迈尔重排	Smile Rearrangement
雷穆-悌曼反应	Reimer-Tiemann Reaction
罗曼反应	Schiemann Reaction

人名音译表

三 画

马柯萨

Makosza

四 画

韦梯希

Wittig

亢帕夫

Kaempf

毛斯

Moss

五 画

布朗斯隆

Brandström

艾凡斯

Evans

皮埃尔

Pierre

汉德尔

Handel

弗雷德曼

Freedman

皮柯

Picker

卡密歇耳

Carmichael

六 画

吉布逊

Gibson

西蒙斯

Simmons

米柯拉兹基

Mikolajczyk

迈克尔

Michael

迈雷菲德

Merrifield

达村斯

Darzens

列奥达

Liotta

七 画

李

Lee

麦可

Maerker

乌介斯塔

Vgelstad

伽洛斯

Jarrousse

亨尼斯
杜尔斯特
杜波依斯
库尔修斯
亨特

Hennis
Durst
Du Bois
Curtius
Hunter

八 画

英高尔德
波依罗
武勒
依沙加瓦

Ingold
Boileau
Wöhler
Isagawa

九 画

康伯栾
莱恩
莱姆科
派德森
柯尼希斯
柯恩
柯雷
威廉逊
哈尔

Kornblum
Lehn
Lehmkuhl
Pedersen
Koenigs
Kuhn
Corey
Williamson
Hall

十 画

桑姆
索罗达
荷夫曼
荷纳
索姆
爱蒙斯
席福德

Som
Solodar
Hofmann
Horner
Sam
Emmons
Shepherd

十一 画

诺芒特

Normant

曼里期
菲凯斯坦
萨雷特

Mannich
Finkelstein
Sarrett

十二画

蒙托拿雷
雅克曼
斯考特
斯托克斯
斯辘丁格
斯迈尔
斯维因
斯沃恩
舒阿

Montanari
Ykman
Scott
Starks
Standing
Smile
Swain
Swern
Schuë

十三画

雷夫斯
鲍尔特
凯姆托

Reeves
Port
Kimwra

十四画

赫雷奥特

Herriott

十六画

霍斯琴
薛夫

Hosking
Schiff

十八画

魏伯

Weber

目 录

第一章 引言及原理

第一节	引言	(1)
第二节	早期的实例	(1)
第三节	构想的结合	(3)
第四节	相转移催化作用的原理	(4)
第五节	相转移催化机理的证据	(6)
第六节	荷电的催化剂: 季离子	(7)
第七节	非荷电的催化剂: 胺类	(10)
第八节	非荷电的催化剂: 冠醚	(13)
第九节	非荷电的催化剂: 隐配体	(17)
第十节	溶剂	(20)
第十一节	在相转移催化中水的作用	(22)
第十二节	总结	(23)
	参考文献	(24)

第二章 二氯碳烯与烯烃的反应

第一节	引言	(27)
第二节	二氯环丙烷化反应的机理	(28)
第三节	催化环丙烷化反应	(33)
第四节	碳烯向吡啶、呋喃和噻吩类的加成反应	(47)
第五节	碳烯向多环芳烃和共轭烯烃的加成反应	(49)
第六节	三氯甲基阴离子的迈克尔加成反应	(55)
第七节	二氯碳烯向烯丙基醇和向酚类的加成(雷穆-梯曼反应)	(60)
	附: 本章实例	(63)
	参考文献	(68)

第三章 二氯碳烯与非烯烃基质的反应

第一节 引言	(72)
第二节 C-H 插入反应	(72)
第三节 与醇的反应: 氯化物的合成	(75)
第四节 碳烯向亚胺和伯胺的加成反应	(79)
第五节 与肼、仲胺及叔胺的反应	(81)
第六节 二氯碳烯的脱水作用及其它反应	(83)
附: 本章实例	(89)
参考文献	(90)

第四章 二溴碳烯和其它碳烯

第一节 引言	(93)
第二节 二溴碳烯向简单烯烃的加成反应	(93)
第三节 二溴碳烯向吡啶类化合物及迈克尔受体的加成 及其它反应	(98)
第四节 其它的卤代碳烯	(103)
第五节 苯硫基碳烯、苯硫基氯代碳烯和不饱和碳烯	(104)
附: 本章实例	(111)
参考文献	(112)

第五章 醚的合成

第一节 引言	(114)
第二节 混醚: 机理	(114)
第三节 威廉逊反应的加速	(117)
第四节 甲基化、苯基化和酚的甲氧甲基醚	(118)
第五节 由二卤甲烷制备双醚	(122)
第六节 柯尼希斯-克诺尔反应及斯迈尔重排	(123)
第七节 环氧化物	(125)
附: 本章实例	(129)
参考文献	(130)

第六章 酯的合成

第一节 引言	(132)
--------------	-------

第二节	叔胺和季铵盐	(132)
第三节	在季铵盐存在下的非催化酯化反应及聚碳酸酯 的形成	(135)
第四节	冠醚催化的酯化反应及苯甲酰甲基酯的合成	(137)
第五节	冠醚将叔-丁氧羰基-氨基酸催化酯化到氯甲基化 的树脂上	(141)
第六节	隐配化合物和树脂催化的酯化反应	(142)
第七节	利用相转移催化法合成磺酸酯和磷酸酯	(144)
	附: 本章实例	(145)
	参考文献	(146)

第七章 氰化物离子的反应

第一节	引言	(148)
第二节	氰化物置换反应的机理及特点	(148)
第三节	烷基腈和乙酰腈的形成	(151)
第四节	氰基甲酸酯和氰醇的合成	(156)
第五节	安息香缩合、氰氢化、氰硅化及其它反应	(159)
	附: 本章实例	(164)
	参考文献	(165)

第八章 过氧化物离子的反应

第一节	引言	(168)
第二节	饱和碳上的反应	(168)
第三节	向羰基的加成反应	(174)
第四节	与芳卤的反应	(178)
	附: 本章实例	(180)
	参考文献	(181)

第九章 其它亲核试剂的反应

第一节	引言	(183)
第二节	卤离子	(183)
第三节	叠氮离子	(199)
第四节	由亲核试剂所诱发的消除反应	(201)

第五节	亚硝酸盐离子	(208)
第六节	水解反应	(209)
第七节	阴离子聚合反应的引发	(210)
第八节	有机金属系统及同位素交换	(212)
附:	本章实例	(218)
	参考文献	(222)

第十章 烷基化反应

第一节	引言	(225)
第二节	形成碳-碳键的烷化反应	(227)
第三节	形成碳-氮键的烷化反应	(331)
第四节	相转移烷化剂	(334)
附:	本章实例	(342)
	参考文献	(346)

第十一章 氧化反应

第一节	引言	(351)
第二节	高锰酸根离子	(351)
第三节	铬酸根离子	(354)
第四节	次氯酸根离子	(357)
第五节	催化氧化	(359)
第六节	单重态氧	(360)
第七节	阴离子的氧化	(362)
第八节	磷酸化反应	(362)
附:	本章实例	(364)
	参考文献	(365)

第十二章 还原技术

第一节	引言	(366)
第二节	硼氢化物	(366)
第三节	化学计量的还原系统	(368)
第四节	其它催化还原反应	(372)
第五节	改变了的反应活性	(374)

附: 本章实例	(375)
参考文献	(375)
第十三章 含硫基质的制备和反应	
第一节 引言	(377)
第二节 硫醚的制备	(377)
第三节 硫氰酸烷基酯与 α, β -不饱和硫化物的合成	(386)
第四节 含硫物质的其它相转移反应	(389)
附: 本章实例	(394)
参考文献	(394)
第十四章 内鎧盐	
第一节 引言	(397)
第二节 相转移的韦梯希反应和韦梯希-荷纳-爱蒙斯 反应	(398)
第三节 由硫稳定的内鎧盐	(409)
附: 本章实例	(411)
参考文献	(412)
第十五章 改变了的反应活性	
第一节 引言	(414)
第二节 阳离子效应	(415)
第三节 受影响的阴离子	(421)
第四节 两可亲核试剂	(424)
参考文献	(426)
第十六章 相转移催化剂的制备方法	
第一节 引言	(430)
第二节 季盐类催化剂	(430)
第三节 大环聚醚	(433)
第四节 隐配化合物	(440)
参考文献	(447)
第十七章 关于相转移催化的新文献	