

胡跃飞 主编

现代有机合成试剂 **1**

氧化反应试剂



化学工业出版社



胡跃飞 主编

现代有机合成试剂①

氧化反应试剂



化学工业出版社

·北京·



本书归纳并总结了现代有机合成中常用的、重要的氧化试剂。分别介绍了每一种试剂的理化性质、制备方法和试剂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。每种试剂给出了相应的反应实例及参考文献，方便读者学习、了解并对比这类试剂的性质与功能。

可供大专院校化学及相关专业师生参考学习。也可供从事有机合成、药物合成的科研院所、企业研发与技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代有机合成试剂. 1. 氧化反应试剂/胡跃飞主编.
北京: 化学工业出版社, 2011. 7

ISBN 978-7-122-10886-9

I. 现… II. 胡… III. ①有机合成-有机试剂②氧化
试剂 IV. O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 054203 号

责任编辑: 李晓红

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 宋 玮

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: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

880mm×1230mm 1/32 印张 8 字数 250 千字

2011 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 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: 30.00 元

版权所有 违者必究

前 言

经各位编者和作者的不懈努力,《现代有机合成试剂——性质、制备和反应》第二卷在今年伊始就已经出版发行。和第一卷一起统计,总共有 730 个重要而常用的有机合成试剂在性质、制备和反应方面得到综述,并提供了 7696 条重要而新颖的参考文献。现在,这两本专著已经成为许多从事有机化学教学和科研的学者日常重要的参考书和工具书。

但是,许多大学生和研究生对这两本专著比较集中地提出了两条意见:在出版形式上,精装本因篇幅太大而不方便携带;在编辑格式上,试剂前后之间缺乏关联而不利于比较和选择。为此,他们提出了出版适合大学生和研究生学习和使用的“学生版本”的建议。

经过对众多建议进行归纳和讨论,我们感觉到对所综述的试剂按照功能进行分类编辑最有可能符合“学生版本”的需求。所以,我们根据现有试剂的功能将它们分类和编辑成为六个单行本:《氧化反应试剂》、《还原反应试剂》、《保护基和酸碱试剂》、《配体和手性辅助试剂》、《金属盐和有机金属试剂》和《配位金属试剂》。将具有类似功能的试剂集中编辑,可以使读者快捷地纵览和了解同类试剂的发展现状和水平。而最重要的是可以方便地将具有类似功能的试剂的性质、制备和反应进行全方位的比较,有利于通过对试剂的选择而有效实现有机合成研究中的化学、区域和立体选择性。

根据各个试剂在有机合成中的功能,原著中的试剂还有一百多种没有被编入到上述六个单行本中。但是,也有几种试剂因具有多重功能而

同时出现在两个单行本中。由于单行本的制作实际上是对精装本第一卷和第二卷的一次再编辑过程,因此我们趁此机会对原著中出现的文字和结构式错误进行了系统的更正。

我们衷心地期望新编辑的《现代有机合成试剂》单行本能够对大学生和研究生的有机化学学习和研究有所帮助。事实上,该工作也是我们在大学生和研究生教育方面的一种有益的探索。该工作是在“北京市有机化学重点学科”建设项目经费(XK100030514)的支持下立项和完成的,编者在此表示衷心感谢。

编者

清华大学, 清华园

2011年4月18日

目 录

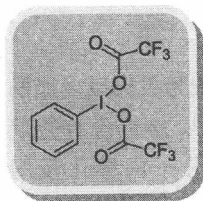
苯基碘(III)二(三氟乙酸酯).....	1
1,4-苯醌.....	3
苜基三甲基三溴化铵.....	6
重铬酸吡啶盐.....	10
重铬酸钾.....	12
臭氧.....	14
臭氧-硅胶.....	18
次氟酸-乙腈配合物.....	20
次氯酸钠.....	22
醋酸高钴.....	24
醋酸钴.....	27
醋酸锰(III)-醋酸铜(II).....	30
醋酸钡.....	32
醋酸铜.....	36
单过氧邻苯二甲酸.....	40
碘.....	43
<i>N</i> -碘代丁二酰亚胺.....	47
碘酰苯.....	49
2-碘酰苯甲酸.....	51
(<i>R,R</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).....	54
二甲基二氧杂环丙烷.....	56
二甲亚砷-草酰氯.....	59

二甲亚砜-乙酸酐	61
2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌	63
二氯三(三苯基膦)钨	66
二氧化锰	68
二氧化硒	70
二乙酰氧基碘苯	72
1,2:4,5-二- <i>O</i> -异亚丙基-L-赤式-2,3-二-2,6-吡喃糖	75
高碘酸	77
高碘酸钠	79
高碘酸钠-四氧化钨	81
高锰酸钾	83
高硼酸钠	85
硅胶负载三氯化铁	87
过氧苯甲酸	90
过氧化二苯甲酰	92
过氧化镍	94
过氧化氢	97
过氧化氢异丙苯	100
过氧叔丁醇	103
过氧乙酸	107
甲基(三氟甲基)二氧杂环丙烷	111
间氯过氧苯甲酸	113
硫	115
硫酸铜	117
氯胺-T	120
<i>N</i> -氯代丁二酰亚胺	123
氯铬酸吡啶	126
氯化钡-氯化铜	129
氯化钡-氯化亚铜	131
氯化铜	133

尿素过氧化氢复合物	138
三苯基甲基四氟硼酸盐	140
三丁基氧化锡	143
三氟化钴	146
三氟氧钒	149
三氟乙酸钡	151
三氟乙酸银	155
三氯化铋	157
三氯氧钒	160
三氧化铬	164
三乙酸锰(III)	166
三乙酰丙酮合钴	168
三乙酰丙酮合铁	171
1,1,1-三乙酰氧-1,1-二氢-1,2-苯碘酰-3-(1 <i>H</i>)-酮	174
双(乙酰丙酮)氧钒	176
四吡啶重铬酸合钴(II)	178
四丙基高钨酸铵	180
四氟硼酸铜	183
四氟硼酸硝	187
四氟硼酸亚硝	190
四(己内酰胺)合二铈	192
2,2,6,6-四甲基哌啶- <i>N</i> -氧自由基	196
四氧化钨- <i>N</i> -甲基吗啉- <i>N</i> -氧化物	199
四氧化钨-铁氰化钾	202
四氧化钨	205
四乙酸铅	208
碳酸银-C 盐	212
铁氰化钾	215
硝酸铈铵	217
溴	220

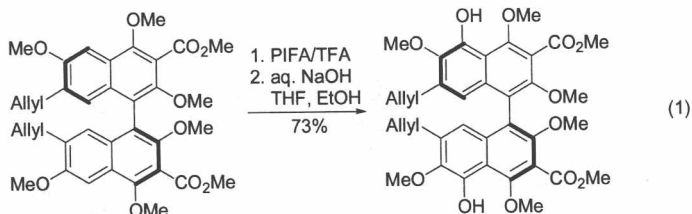
溴化铜	224
<i>N</i> -氧化吡啶	227
氧化银	230
<i>O</i> -乙基过氧碳酸	233
乙酰丙酮锰(III)	235
乙酰丙酮氧钒	237
异丙醇铝	240

苯基碘(III)二(三氟乙酸酯)

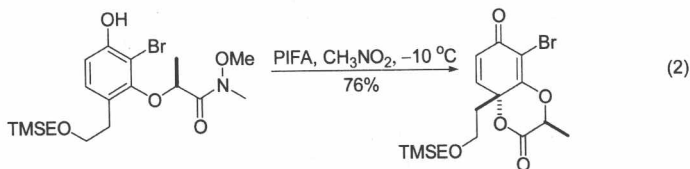


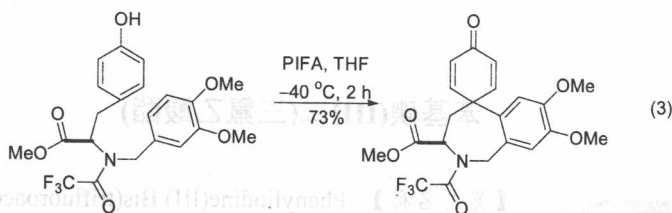
【英文名称】 Phenyliodine(III) Bis(trifluoroacetate) 【分子式】 $C_{10}H_5F_6IO_4$ 【分子量】 430.05 【CA 登录号】 2712-78-9 【缩写和别名】 PIFA, BTI, Bis(trifluoroacetoxyiodo)benzene, Iodobenzene Bis(trifluoroacetate) 【物理性质】 白色固体, mp 122~125 °C。可溶解于 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、 CF_3CH_2OH 和 $(CF_3)_2CHOH$ 。【制备和商品】 国际大型试剂公司有销售。【注意事项】 具有刺激性, 对光和潮湿敏感, 须在冰箱中保存。

PIFA 是高价碘 (III) 试剂^[1]的一种。与含重金属的氧化剂不同, 它是一个相对低毒、安全和对环境友好的有机氧化剂。PIFA 可氧化芳环的 C-H 键, 在芳环上引入羟基 (式 1)^[2]。

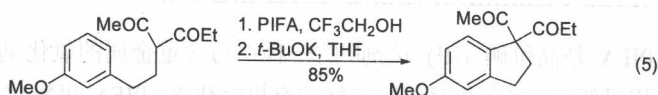
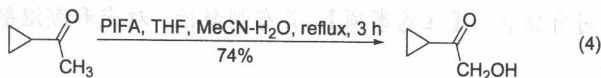


当分子内含有酚结构时, PIFA 可导致分子内的氧化环化反应。这在天然产物和生物活性分子的合成中有着广泛的应用^[3-6](式 2 和式 3)。

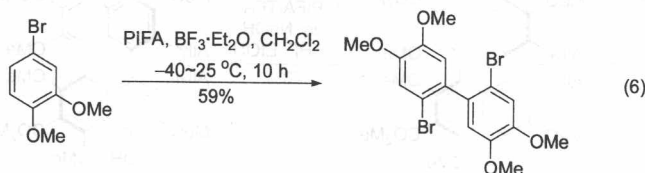




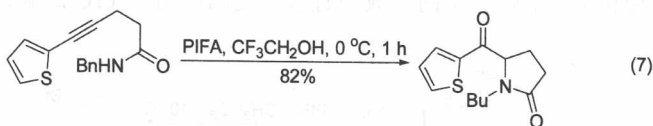
PIFA 和三氟乙酸在 MeCN-H₂O 介质中与芳香族、杂芳香族以及脂肪族酮反应，以中等至较高的产率生成 α -羟基酮 (式 4)^[7]。 α -位含有芳烷基的 β -二羰基化合物则可能在引入羟基后接着发生分子内环化反应 (式 5)^[8]。



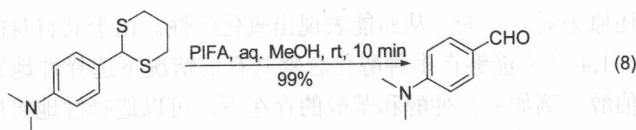
PIFA 可引起芳族化合物的氧化联芳偶合反应，生成联芳化合物 (式 6)^[9]。



PIFA 还可发生分子内炔烃胺化反应，形成吡咯烷酮结构 (式 7)^[10]。



PIFA 可温和地脱除硫缩酮。在该过程中，酯基、氰基、氨基、酰胺基、醇、卤、烯基和炔基、硫酯基、醛基等许多官能团均不受影响 (式 8)^[11]。

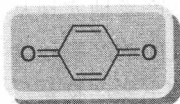


参 考 文 献

1. Fieser, L.; Fieser, M. *Fieser's Reagents for Organic Synthesis* 20, 305; 19, 41; 18, 289; 16, 274; 15, 257; 14, 257; 13, 241; 9, 54.
2. O'Brien, E. M.; Morgan, B. J.; Mulrooney, C. A.; Carrol, P. J.; Kozlowsky, M. C. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 57.
3. Wenderski, T. A.; Huang, S.; Pettus, T. R. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4104.
4. Dohi, T.; Minamitsuji, Y.; Maruyama, A.; Hirose, S.; Kita, Y. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3559.
5. Wong, Y.-S. *Chem. Commun.* **2002**, 686.
6. Kita, Y.; Tohma, H.; Ignaki, M.; Hatanaka, K.; Yakura, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2175.
7. Moriarty, R. M.; Berglund, B.; Penmasta, R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6065.
8. Kita, Y.; Okunaka, R.; Kondo, M.; Tohma, H.; Inagaki, M.; Hatanaka, K. *Chem. Commun.* **1992**, 429.
9. (a) Dohi, T.; Ito, M.; Yamaoka, N.; Morimoto, K.; Fujioka, H.; Kita, Y. *Tetrahedron* **2009**, 65, 10797.
(b) Dohi, T.; Maruyama, A.; Yoshimura, M.; Morimoto, K.; Tohma, H.; Kita, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 6193.
10. Tellitu, I.; Serna, S.; Herrero, T.; Moreno, I.; Dominguez, E.; SanMartin, R. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1526.
11. (a) Stork, G.; Zhao, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 287. (b) Paley, R. S.; Berry, K. E.; Liu, J. M.; Sanan, T. T. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1611.

[陈沛然, 东华大学化学化工与生物工程学院 (WXY)]

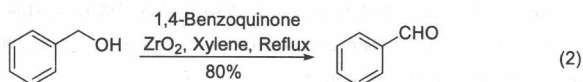
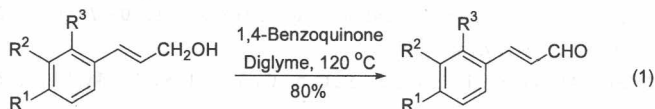
1,4-苯醌



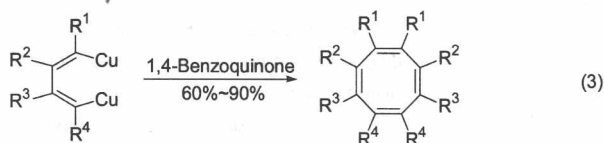
【英文名称】 1,4-Benzoquinone 【分子式】 $C_6H_4O_2$ 【分子量】 108.10 【CA 登录号】 106-51-4 【缩写和别名】 对苯醌 【物理性质】 黄色粉末, mp 115.7 °C, d 1.318 g/cm³. 微溶于水, 溶于醇、醚、热的石油醚以及碱水溶液。【制备和商品】 国内外试剂公司均有销售。【注意事项】 具有刺激性气味, 可导致结膜炎、角膜溃疡和皮炎, 严重情况下可导致皮肤组织坏死。

1,4-苯醌是一种常用的氧化试剂或脱氢试剂。因为它很容易被其它化

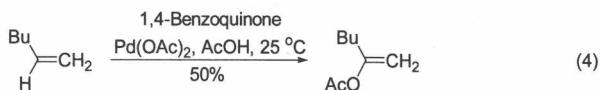
合物还原为对苯二酚，从而能表现出氧化活性。由于其自身的氧化电位的原因，1,4-苯醌能够在多种醇化合物共存的情况下选择性地氧化共轭的烯丙基伯醇。例如：在仲醇和苄醇的存在下，可以选择性地将肉桂醇氧化为肉桂醛（式 1）^[1]。此外，采用 1,4-苯醌作为脱氢试剂和水合氧化锆作为催化剂，还能够实现伯醇的氧化反应（式 2）^[2]。

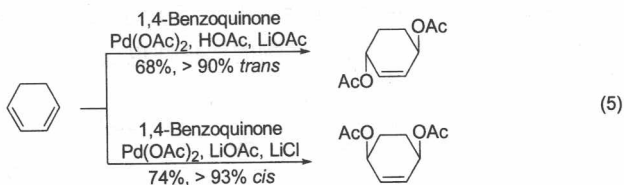


在 1,4-苯醌存在下，烯基铜化合物能够发生氧化偶联反应生成共轭二烯化合物。例如：二烯基二铜化合物发生自身偶联反应，生成环辛四烯衍生物（式 3）^[3]。

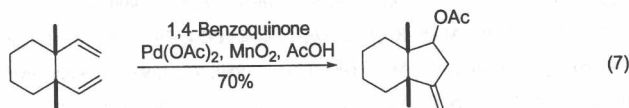
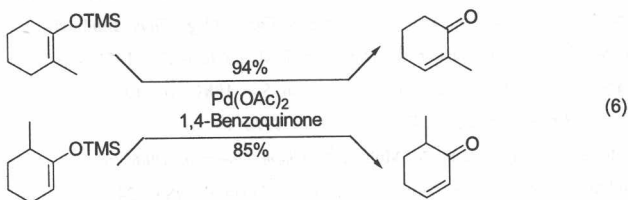


1,4-苯醌的主要用途是作为醋酸钯催化反应中的共氧化剂，将还原消除后产生的 Pd(0) 重新氧化成为 Pd(II) 进入催化循环。例如：在 0.1 摩尔倍量醋酸钯和 1 摩尔倍量 1,4-苯醌的催化下，烯烃与醋酸反应生成乙烯基酯产物（式 4）^[4]。1,4-苯醌和醋酸钯氧化体系还能较高产率地实现从 1,3-环己二烯向 1,4-乙酰氧基-2-环己烯的转化（式 5）^[5]，反应的产物还会受到其它加合物的影响。例如：在醋酸锂的存在下，反应的主要产物是反式二乙酰氧基化合物。而在醋酸锂和氯化锂共同存在下，反应的主要产物则是顺式二乙酰氧基化合物。

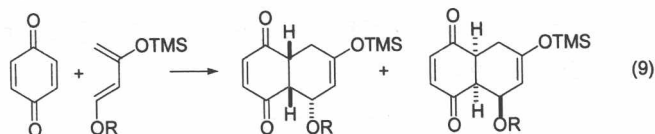
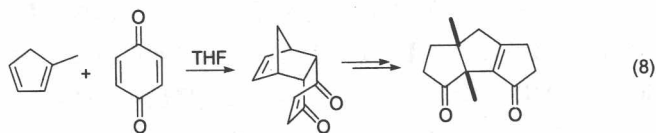




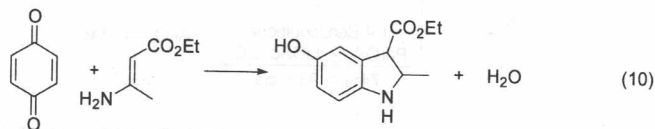
此外, 1,4-苯醌和醋酸钯氧化体系还能实现从烯醇硅醚向共轭烯酮的转变, 反应具有非常好的区域选择性和立体选择性 (式 6)^[6]。在 1 摩尔倍量的氧化锰、0.05 摩尔倍量的醋酸钯和 0.2 摩尔倍量 1,4-苯醌的共同作用下, 1,5-己二烯可以高产率地生成环戊烷衍生物 (式 7)^[7]。



1,4-苯醌的另一类重要反应是作为亲二烯体试剂。因为羰基的吸电子效应, 1,4-苯醌是一个很好的亲电试剂。在电负性的二烯底物存在下, 可以很容易实现 Diels-Alder 反应。例如: 在 Capnellene 试剂的全合成中, 1,4-苯醌与 1-甲基-1,3-环戊二烯发生 Diels-Alder 反应生成重要的双环中间体 (式 8)^[8]。此外, 1,4-苯醌参与的不对称 Diels-Alder 反应也有诸多报道 (式 9)^[9]。



值得强调的是：1,4-苯醌还能够用于 5-羟基吲哚衍生物的合成。如式 10 所示^[10]：该反应非常简单，底物的选择性也很广。

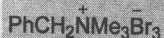


参 考 文 献

1. Kulkarni, M. G.; Mathew, T. S. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4497.
2. Kuno, H.; Shibagaki, M.; Takahashi, K.; Matsushita, H. B. *Chem. Soc. J.* **1991**, *64*, 312.
3. Chen, C.; Xi, C.; Lai, C.; Wang, R.; Hong, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 647.
4. Brown, R. G.; Chaudhari, R. V.; Davidson, J. M. *J. Chem. Soc.* **1977**, 183.
5. Backvall, J.-E.; Nordberg, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4959.
6. Ito, Y.; Hirao, T.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011.
7. Antonsson, T.; Heumann, A.; Moberg, C. *Chem. Commun.* **1986**, 518.
8. Mehta, G.; Reddy, D. S.; Murty, A. N. *Chem. Commun.* **1983**, 824.
9. Tripathy, R.; Carroll, P. J.; Thornton, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6743.
10. (a) Marchand, A. P.; Allen, R. W. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1596. (b) Hill, R. K. Newton, M. G.; Pantaleo, N. S.; Collins, K. M. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1593. (c) Kozikowski, A. P.; Hiraga, K.; Springer, J. P.; Wang, B. C.; Xu, Z. -B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1845.

[席婵娟，清华大学化学系 (XCJ)]

苄基三甲基三溴化铵

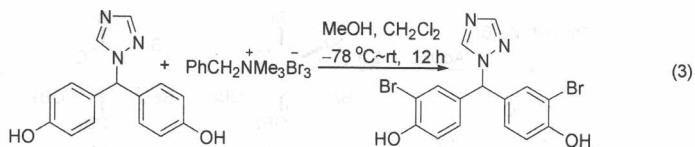
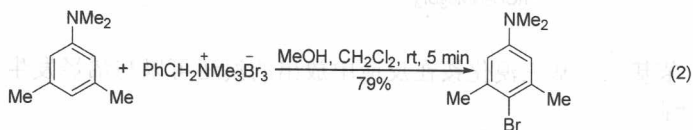
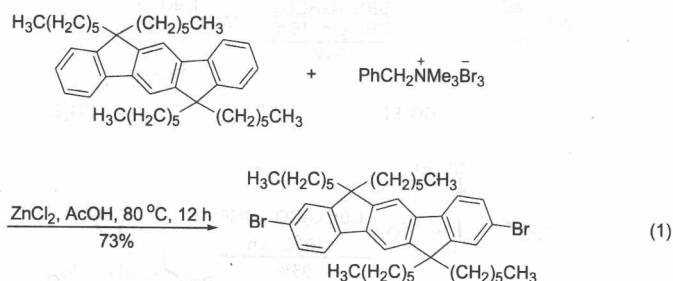


【英文名称】 Benzyltrimethylammonium Tribromide 【分子式】 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{N}$ 【分子量】 389.96 【CA 登录号】

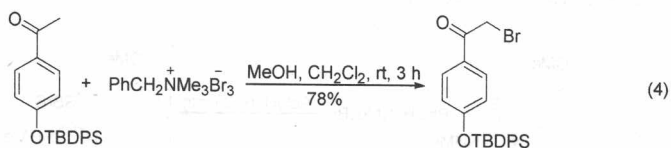
111865-47-5 【物理性质】 橘红色晶体，mp 100~101℃。溶于二氯甲烷、DMSO 和 DMD，微溶于甲醇、乙醇、三氯甲烷和乙酸乙酯，不溶于苯、四氯化碳、己烷和水。【制备和商品】 国内外化学试剂公司均有销售。也可由苄基三甲基氯化铵和溴酸钠与氢溴酸反应制备。【注意事项】 长期暴露在空气中会有微量分解。

苄基三甲基三溴化铵在有机合成中主要作为溴化试剂。由于在反应中可以缓慢地释放出溴，因此还可以作为温和的氧化剂使用。

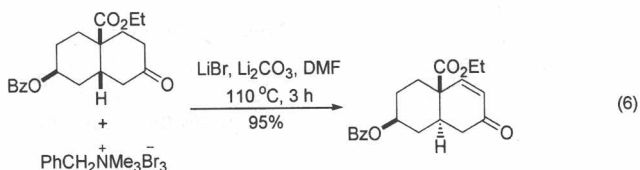
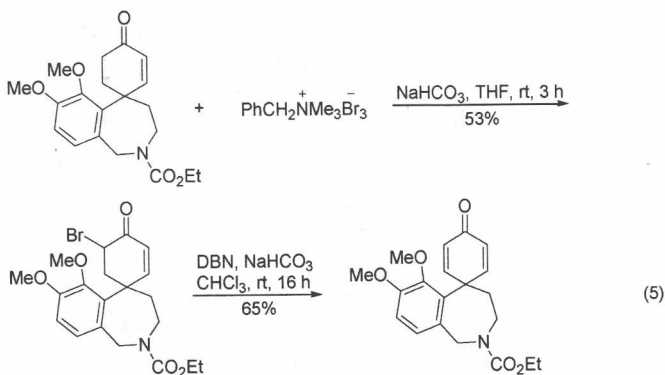
苄基三甲基三溴化铵可以看作是固态的溴，作为固体便于称量和使用。在一定的条件下，可以用作芳烃 (式 1)^[1]、芳胺 (式 2)^[2,3]和酚 (式 3)^[4]的溴化试剂。



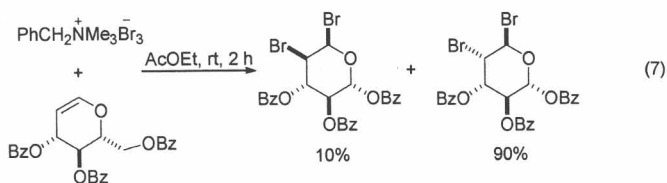
由于苄基三甲基三溴化铵在反应中缓慢地释放出溴，因而还可以参与芳烃侧链的溴代反应 (式 4)^[5~7]。



苄基三甲基三溴化铵可以与酮首先发生 α -溴代反应，然后在碱的作用下再发生消去反应生成烯烃 (式 5 和式 6)^[8,9]。



苄基三甲基三溴化铵在反应中放出的溴还可以与烯烃发生加成反应 (式 7)^[10]。



在苄基三甲基三溴化铵的作用下，硫脲或异硫氰酸酯可以发生环化反应生成噻唑 (式 8 和式 9)^[11,12]。

