

胡跃飞 主编

现代有机合成试剂②

还原反应试剂



NLIC 2970701817



化学工业出版社

胡跃飞 主编

现代有机合成试剂②

还原反应试剂



NLIC 2970701817



化学工业出版社

·北京·



本书筛选并总结了现代有机合成中常用的还原试剂。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，重点讨论了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、了解并比对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. 2. 还原反应试剂/胡跃飞主编.
北京: 化学工业出版社, 2011. 7
ISBN 978-7-122-10887-6

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 054205 号

责任编辑：李晓红
责任校对：徐贞珍

装帧设计：刘丽华

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 7 1/4 字数 220 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：28.00 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、制备和反应进行全面的比较，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

试读结束：需要全本请在线购买：www.ertongbook.com

目 录

钯-硫酸钡	1
钯/炭	2
钯-碳酸钙-醋酸铅	5
醋酸铬(II)	7
单异松莰基硼烷	10
碘化钐(II)	12
儿茶酚硼烷	15
1,2-二氨基乙烷	17
二环己基硼烷	20
二环戊二烯基氯化亚钛(III)	23
N,N-二甲氨基硼氢化锂	24
二甲基一氯硅烷	26
二(4-甲氧基苯基)-1,3-二硫-2,4-二膦烷-2,4-二硫化物	28
二氯化铬	30
二氯化锰	33
二氯三(三苯基膦)钉	35
二茂铁	37
二硼烷	39
二羰基二环戊二烯基钛	42
二氧化铂	44
二乙基亚磷酰氯	47
二异丁基氢化铝	50

二异松莰基硼烷	52
甲醛	54
甲酸	58
钾-石墨薄层	60
肼	63
兰尼镍	66
铑-氧化铝	68
连二亚硫酸钠	71
钌催化剂	74
硫代乙酸	78
硫化钠	81
硫脲	84
硫氢化钠	86
硫酸亚铁	89
(+)-氯化二异松莰基硼烷	92
氯化钴	94
镁	97
镍	99
硼化钴	101
硼化镍	103
硼氢化锂	105
硼氢化钠	108
硼氢化锌	110
9-硼-双环[3.3.1]壬烷二聚体	113
硼烷-吡啶	116
硼烷-甲硫醚	119
硼烷-四氢呋喃	121
频哪醇硼烷	124
氢化铝	125

氢化铝锂	128
氢化铝锂-三氟化硼乙醚复合物	130
氢化铝锂-三氯化铬	132
氢化钠	134
氢氧化钯/炭	136
氰基硼氢化钠	138
三苯基硅烷	140
三苯基膦	142
三甲基硅烷	145
三甲氧基硼氢化钠	147
三氯化铑	149
三氯化钛	151
三(三苯基膦)氯化铑	153
三(三苯基膦)羰基氢化铑(I)	157
三(三氟乙酰)硼氢化钠	159
三(叔丁氧基)氢化铝锂	161
N-(三乙基铵磺酰基)氨基甲酸甲酯	165
三乙基硅烷	166
三乙酰氧基硼氢化钠	169
三异丁基硼氢化锂	171
三正丁基锡烷	173
双环戊二烯合钴	176
四氯化钛-锌	179
四氯化铼	182
铁	184
五硫化二磷	187
硒氢化钠	189
锌-铜偶合剂	192
锌-乙酸	194

亚磷酸三甲酯	196
亚磷酸三乙酯	198
一碘化铟	201
铱	204
异丙醇铝	207
铟	210

钯-硫酸钡

Pd/BaSO₄

【英文名称】 Palladium on Barium Sulfate 【分子式】 Pd/BaSO₄

【分子量】 106.42 (Pd) 【CA 登录号】 7440-05-3 (Pd) 【缩

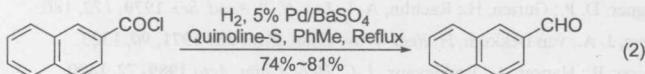
写和别名】 罗森蒙德催化剂 【制备和商品】 国内外试剂公司有销售。也可以方便地在实验室制备。【注意事项】 最好在密闭容器中保存。

将钯负载在硫酸钡上形成的混合试剂，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。

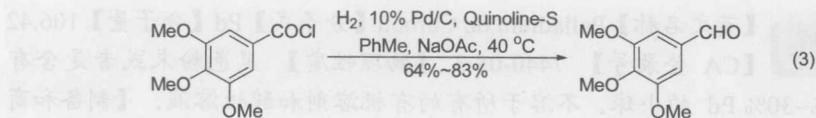
钯催化的将酰氯转变为醛的氢化反应也称为“罗森蒙德反应”(式 1)^[1]。该反应早期的方法是采用将氢气通入到酰氯的二甲苯或甲苯溶液中来完成的。尽管这一方法能够适用于大部分酰氯化合物，但容易发生过度还原将醛转变为醇。并因此引起进一步形成酯、醚和烃类化合物等副反应，严重地影响罗森蒙德反应的效率。



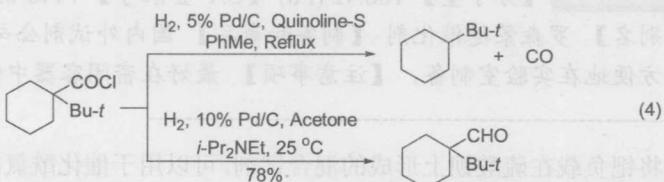
后续研究发现了一种更为可行的操作方法：在二甲苯或甲苯溶剂中，采用钯-硫酸钡作催化剂和喹啉-S作调节剂，通入氢气后加热回流能够高产率地实现萘酰氯的氢化反应(式 2)^[2]。



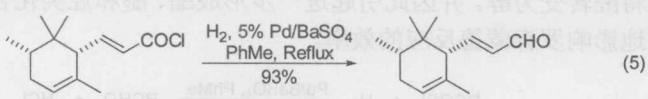
为了进一步克服传统罗森蒙德反应中使用的高温以及通氢气的危险，可以将钯-硫酸钡替换为钯/炭，并加入无水乙酸钠作为盐酸的吸收剂，即可在温和条件下实现密闭体系的罗森蒙德反应。如式 3 所示^[3]，该反应程序为其工业化应用打下了良好的基础。



在反应体系中加入盐酸吸收剂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。*N,N*-二甲基乙酰胺、乙酸钠和乙基二异丙基胺等均可用于该目的。例如：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主要得到叔丁基环己烷产物。而加入盐酸吸收剂乙基二异丙基胺后，能够高产率地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。例如：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

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

[席婵娟, 清华大学化学系 (X CJ)]

钯/炭

Pd/C

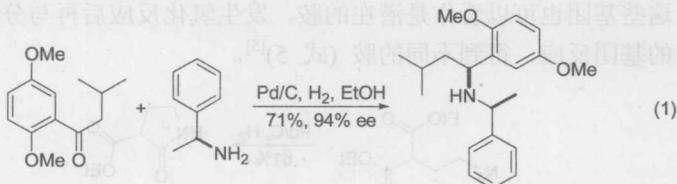
【英文名称】 Palladium on Carbon 【分子式】 Pd 【分子量】 106.42

【CA 登录号】 7440-05-3 【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

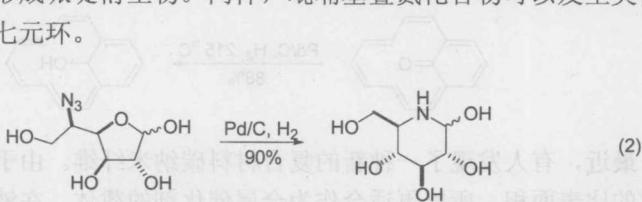
品】 国内外试剂公司有销售。【注意事项】 在含有空气的密闭容器中很安全，但要远离溶剂和含硫、磷的化合物。在有机溶剂中使用时，必须在氮气的保护下进行，过滤时滤渣不能进行干燥。如果必须使用过滤辅助材料，而且希望回收催化剂，则应该使用纤维素材料。

Pd/C 能够催化氢化烯烃、炔烃、酮、腈、亚胺、叠氮化物、硝基化合物、苯环以及杂环芳香化合物。也可用于环丙烷、苯基衍生物、环氧化物、肼以及卤化物的氢解。同时也可用于芳香化合物脱氢和醛的去酰基化反应。

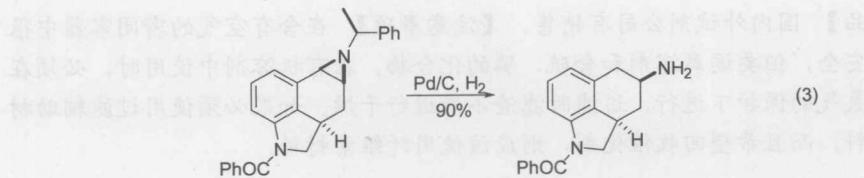
碳氮键 在酸性或者铵溶液中，Pd/C 可以将腈氢化为伯胺。在没有酸性或者铵溶液时，将得到伯和仲胺的混合物。在酸性溶液中，Pd/C 也可以将腈氢化得到醛或者醇，使肟发生烷基化反应得到仲胺。用 α -甲基苯胺作为手性辅助剂，可以实现高度非对映异构选择性还原胺化（式 1）^[1]。



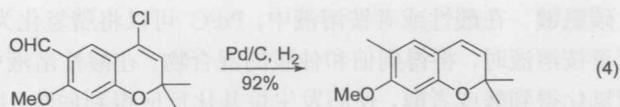
Pd/C 氢化也能用于一些其它胺的前体化合物的还原烷基化反应。如式 2 所示^[2]：叠氮呋喃糖环在 Pd/C 氢化条件下将叠氮基还原成为氨基，因此发生扩环形成哌啶衍生物。同样，吡喃基叠氮化合物可以发生类似的反应得到氮杂七元环。



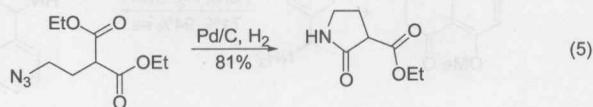
苯胺能被氢化得到较少烷基化的胺。碳氮键在转移氢化和常规氢化的条件下都能够断裂。烯丙胺也可以在 Pd/C 催化下发生去烯丙基化反应。1-氮杂环丙烷氢解可以得到开环胺，而且活性强的碳氮键能选择性地优先裂解（式 3）^[3]。



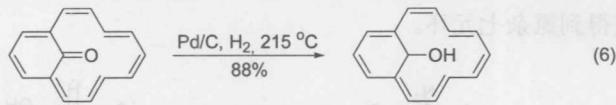
碳卤键 在碱的存在下，芳香族卤化物 (Cl, I, Br) 可以发生 Pd/C 催化氢解去卤反应。如果没有碱的存在，脱卤非常缓慢甚至不能完成反应 (式 4)^[4]。



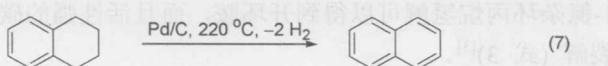
氮氮键 在 Pd/C 催化氢化条件下，叠氮或重氮化合物可以被还原为胺。这些基团也可以看作是潜在的胺，发生氢化反应后再与分子内和对胺敏感的基团反应，得到不同的胺 (式 5)^[5]。



脱氢 对碳环和杂环芳香化合物而言，Pd/C 在高温下也是一种有效的脱氢试剂。如式 6 所示^[6]：烯酮可以转化为酚。



最近，有人发现了一种新的复合材料碳纳米纤维。由于碳纳米纤维有更大的比表面积，所以更适合作为金属催化剂的载体。在液相条件下，应用碳纳米纤维负载的钯催化剂，可以使四氢化萘发生脱氢化反应生成萘 (式 7)^[7]。



参 考 文 献

1. Bringmann, G.; Kunkel, G.; Geuder, T. *Synlett* **1990**, 5, 253.
2. Dax, K.; Gaigg, B.; Grassberger, V.; Kolblinger, B.; Stutz, A. E. *J. Carbohydr. Chem.* **1990**, 9, 479.
3. Martinelli, M. J.; Leanna, M. R.; Varie, D. L.; Peterson, B. C.; Kress, T. J.; Wepsiec, J. P.; Khau, V. V. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7579.
4. (a) Eszenyi, T.; Timar, T. *Synth. Commun.* **1990**, 20, 3219. (b) Comins, D. L.; Weglarz, M. A. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2506.
5. (a) Lohray, B. B.; Ahuja, J. R. *Chem. Comm.* **1991**, 95. (b) Lindstrom, K. J.; Crooks, S. L. *Synth. Commun.* **1990**, 20, 2335. (c) Machinaga, N.; Kibayashi, C. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3537. (d) Chen, L.; Dumas, D. P.; Wong, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 741.
6. Nelson, P. H.; Nelson, J. T. *Synthesis* **1991**, 192.
7. (a) Dung, T. P.; Morisaka, H.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M.; Matsui, H.; Yamaguchi, C.; *Energy Fuels* **2003**, 17, 658. (b) Dung, T. P.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *Energy Fuels* **2005**, 19, 731.

[巨勇, 清华大学化学系 (JY)]

钯-碳酸钙-醋酸铅

Pd-CaCO₃-Pb(OOCCH₃)₂

【英文名称】 Lead-Poisoned Palladium on Calcium Carbonate 【分子式】 Pd 【分子量】 106.42

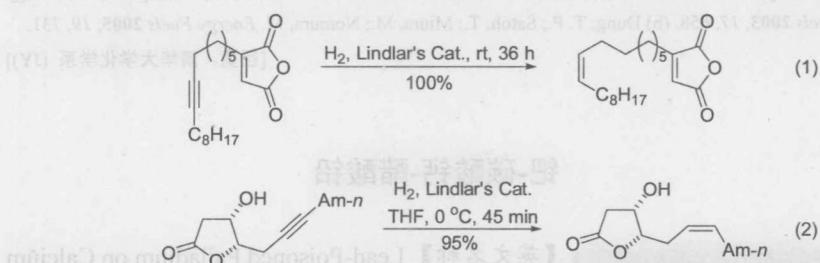
【CA 登录号】 7440-05-3 【缩写和别名】 Lindlar 催化剂 【物理性质】 该试剂为深灰色或者黑色固体粉末, 不溶于水和有机溶剂。【制备和商品】 国内外试剂公司有销售。在实验室可以方便地按照标准的实验步骤以氯化钯为原料来制备^[1]。【注意事项】 该试剂对空气和湿气稳定。由于试剂中含有重金属, 建议带上防护手套后进行操作。

被铅毒化的碳酸钙负载的钯催化剂是有机合成中最常用的异相氢化催化剂之一, 也常称之为 Lindlar 催化剂^[2]。该催化剂可以催化氢化还原多种有机官能团, 例如: 将芳环取代的硝基还原成为胺, 但是与其它试剂相比较没有明显的特色。该试剂最独特的反应是高度选择性地将炔键还原至顺式双键。

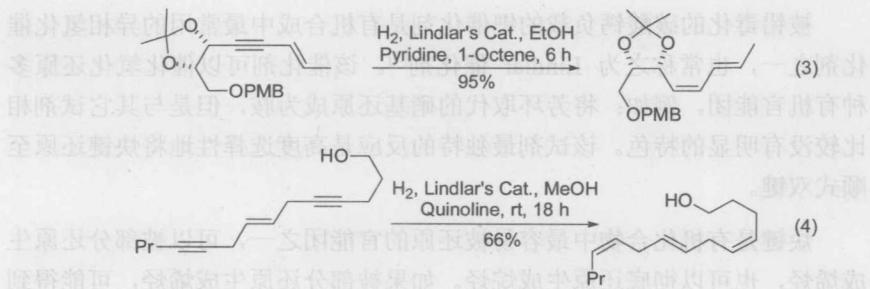
炔键是有机化合物中最容易被还原的官能团之一, 可以被部分还原生成烯烃, 也可以彻底还原生成烷烃。如果被部分还原生成烯烃, 可能得到

顺式烯烃或者反式烯烃。对大多数已知的过渡金属催化剂来讲，不仅使产物停留在烯烃阶段非常困难，而且缺乏立体选择性。Lindlar 催化剂通过“毒化”和“去活”使其还原能力变得非常温和，能够高度选择性地将炔键还原至顺式双键。

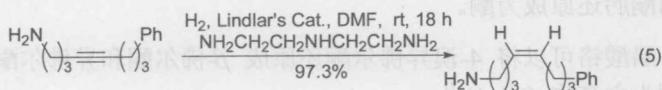
使用 Lindlar 催化剂催化氢化炔键至双键的反应一般在室温和常压下进行，高纯氢气是最方便的氢源。取决于底物的结构，反应一般在数分钟至数小时内完成。反应的后处理非常简单，产物的产率一般很高或者接近定量。由于反应条件温和，该反应对其它官能团一般不产生明显的影响（式 1 和式 2）^[3-6]。



在反应体系中加入催化量的吡啶或者喹啉可进一步使催化剂去活，增大生成烯烃的选择能力。在含有双键或者含有多个双键的分子中，高选择性和高产率地将炔键催化氢化至顺式双键最能够显示该试剂的优越性，特别适合复杂天然产物的合成（式 3）^[7-9]。如式 4 所示^[10]：它可以将分子中多个炔键同时转化成为相应的顺式双键，使得复杂的合成变得非常简单。



在 Lindlar 试剂催化的反应中，含有游离胺的炔烃化合物在选择性方面较差。如果在反应体系中加入适量的二亚乙基三胺，便可得到非常满意的结果（式 5）^[11]。



参 考 文 献

1. Lindlar, H.; Dubuis, R. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 89.
2. Lindlar, H. *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446.
3. Qin, D.; Byun, H.-S.; Bittman, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8709.
4. Leeuwenburgh, M. A.; Kulkern, C.; Duynstee, H. I.; Overkleeft, H. S.; Van der Marel, G. A.; Van Boom, J. H. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8253.
5. Kates, M. J.; Schauble, J. H.; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4164.
6. Han, X.; Crane, S. N.; Corey, E. J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3437.
7. Kumar, P.; Naidu, S. V.; Gupta, P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2843.
8. Ivanova, D. I.; Eremin, S. V.; Shvets, V. I. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9581.
9. Wipf, P.; Graham, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15346.
10. Akira Tai, F.; Matsumura, H. *C. C. J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2180.
11. Campos, K. R.; Cai, D.; Journet, M.; Kowal, J. J.; Larsen, R. D.; Reider, P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3634.

[胡跃飞, 清华大学化学系 (HYF)]

醋 酸 铬 (II)

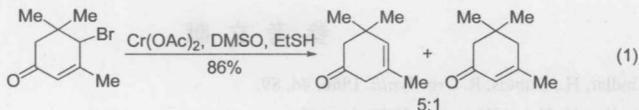


【英文名称】 Chromium(II) Acetate 【分子式】 $\text{C}_4\text{H}_8\text{CrO}_5$

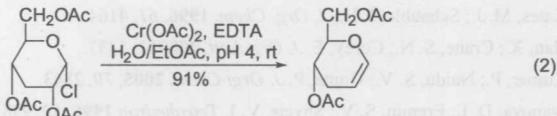
【分子量】 188.12 【CA 登录号】 14976-80-8 【缩写和别名】 $\text{Cr}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 【物理性质】 深红色粉末或单斜晶体，一般为二聚体， $d 1.79 \text{ g/cm}^3$ 。在 100°C 使用 P_2O_5 干燥，会失去结晶水变为棕色固体。微溶于冷水和醇，易溶于热水，几乎不溶于醚。可以与大多数的酸发生反应。【制备和商品】 国际大型试剂公司有销售。【注意事项】 具有易氧化性，对湿气敏感，在潮湿环境易被氧化为醋酸铬 (III)。在二氧化碳气体保护下，可在室温下储存数月。

醋酸铬(II) $[\text{Cr}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 是一种化学实验室常备的多功能还原剂^[1]。它可以应用于碳-卤键的还原消去 (例如: 烯丙基、苄基和 α -酰卤基) 以及溴乙醇类化合物和环氧化合物的还原，也可以应用于将含有酸碱敏感官能团的酮肟还原成为酮。

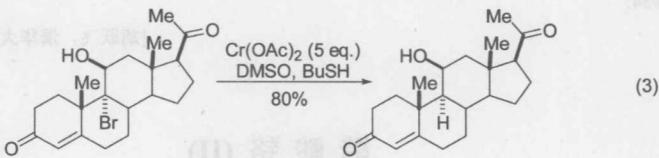
醋酸铬可以将 4-溴异佛尔酮还原成 β -佛尔酮和异佛尔酮，其中 β -佛尔酮为主产物 (式 1)^[2]。



醋酸铬可以将 1-氯代吡喃类化合物在特定的 pH 值条件下，还原成为相应的吡喃糖烯化合物 (式 2)^[3]。



在 DMSO 溶液中，醋酸铬可以将 9α -溴- 11β -羟孕酮还原成为相应的 11β -羟孕酮 (式 3)^[4]。



醋酸铬可以将环氧类化合物还原成相应的 β -羟基酮和不饱和醛酮 (式 4 和式 5)^[5,6]。在 $25\sim65^\circ\text{C}$ 的 THF- H_2O (9:1) 溶液中，醋酸铬 (2 eq.) 可以将酮肟类化合物还原成相应的酮。在该反应条件下，含有对酸或碱敏感官能团 (例如: 缩醛、醚、环氧) 的底物也可以获得较高的产率。含有共轭结构的酮肟更容易发生还原反应。

