

现代 有机合成试剂

Reagents for
Modern Organic Synthesis

性质、制备和反应

Properties, Preparations and Reactions

第二卷

胡跃飞 主编



化学工业出版社

本书是《现代有机合成试剂——性质、制备和反应》(第一卷)的延续和补充,依据现代合成试剂的学术和使用价值,从万余种有机合成试剂中又精选出 365 种常用的、重要的和新出现的合成试剂。分别介绍了每一种试剂的理化性质、制备方法和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。每种试剂精选出 5~10 个应用实例,并附有原始的和最新的权威参考文献,以供读者快速全面地了解 and 掌握现代有机合成试剂的性质及应用。

本手册可供大专院校化学及相关专业师生以及科研院所、工厂的科研和技术人员进行有机合成时使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代有机合成试剂: 性质、制备和反应. (第二卷)/
胡跃飞主编. —北京: 化学工业出版社, 2010.11
ISBN 978-7-122-09475-9

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 176064 号

责任编辑: 李晓红
责任校对: 边 涛

装帧设计: 韩 飞

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 31 $\frac{3}{4}$ 字数 854 千字 2011 年 1 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: 88.00 元

版权所有 违者必究

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應用。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 世纪化学学科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 40 多年历史的系列图书“Reagents for Organic Synthesis”(M. Fieser)；最全面的应归有 8 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，组织撰写一部中文版工具书《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。

这部书的撰写思想基于“重要而常用”的观点，撰写重点在于试剂的“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。撰写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。

本书第一卷已经出版 4 年多了。正如所期望的那样，该书已经被广泛用作学术界和工业界有机化学教学和科研的重要参考书和工具书。在胡宏纹院士为本书第一卷所做的序言中，他就远瞻性地提议要及时出版续集。四年来，许多读者在使用了本书第一卷后也通过多种方式提出了出版续集的需求。清华大学化学系的许多教授和研究生还对出版续集的形式和内容提出了非常具体的建议。

正是受到这些需求和鼓励，2009 年末我们启动了第二卷的撰写工作。为了尽可能地将每一类试剂的性质和应用撰写的更具特色，有 8 位编者共同参与完成了对第二

卷中 365 种试剂的评价和选择,来自国内外 26 所大学、科研单位和企业机构的 85 位学者参与了对这些试剂的撰写。由于每一位作者都具有独特的科研经历和对每一种试剂独到的见解,使得本书所撰写的内容看上去更加细致入微和丰富多彩。

本书第二卷沿用了第一卷中的写作风格。但是,在大多数试剂撰写中所使用的反应式和引用的文献数量均有明显的增加。全书中总共有 2887 个反应式和 4008 篇参考文献,篇幅上比第一卷略有增加。

最后,编者衷心感谢所有作者为撰写第二卷所付出的精力和时间。本书的撰写工作还被列为“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)的赞助,在此一并表示感谢。

编者
清华大学,清华园
2010 年 10 月 28 日

试剂目录 (按汉语拼音排序)

1-氨基苯并三唑.....	1	α -重氮苯乙酮.....	41
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-1-氨基-2,3-二氢茛-2-醇.....	2	重氮丙酮.....	42
2-氨基-3-甲基-1,1-二苯基-1-丁醇.....	3	臭氧-硅胶.....	44
(<i>S</i>)-1-氨基-2-甲氧基甲基吡咯烷.....	4	醋酸二锂盐.....	45
<i>N</i> -氨基邻苯二甲酰亚胺.....	6	醋酸高钴.....	46
(<i>S</i>)-2-(苯氧甲基)四氢吡咯.....	7	醋酸铬(II).....	47
苯并三氮唑-1-基甲基异脞.....	8	醋酸钴.....	48
1 <i>H</i> -苯并三唑-1-基氧三吡咯烷基 六氟磷酸盐.....	10	醋酸锰(III)-醋酸铜(II).....	50
8-苯基薄荷基丙烯酸酯.....	11	醋酸镍.....	51
8-苯基薄荷基丁烯酸酯.....	12	醋酸亚铜.....	52
苯基重氮正离子-2-羧酸根.....	13	单过氧邻苯二甲酸.....	53
苯基次甲基-二[2-(二环己基磷- <i>P</i>)- <i>N,N,N</i> - 三甲基氯乙铵]-二氯化钨.....	15	<i>N</i> -碘代丁二酰亚胺.....	55
苯基碘(III)二(三氟乙酸酯).....	16	碘化亚铜.....	56
苯基叠氮.....	17	叠氮甲酸叔丁酯.....	57
苯基异氰酸酯.....	19	叠氮酸.....	58
苯甲砒.....	20	叠氮乙酰氯.....	59
<i>N</i> -苯甲酰甲基吡啶溴化物.....	21	丁炔二酸二甲酯.....	60
苯胂.....	22	3-丁炔-2-酮.....	62
苯乙炔基铜.....	23	3-丁烯基溴化镁.....	63
4-苄基-噁唑烷-2-硫酮.....	25	<i>N</i> -(对甲苯磺酰基)亚胺乙酸正丁酯.....	65
3-苄基-4-甲基-1,3-噁唑氯盐.....	26	对甲氧基苄氯.....	66
<i>N</i> -苄基三氟甲磺酰胺.....	27	对溴苄溴.....	67
苄基三甲基氢氧化铵.....	28	儿茶酚硼烷.....	68
苄基三甲基三溴化铵.....	30	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-1,2-二氨基环己烷.....	70
苄基三乙基氯化铵.....	31	(<i>R,R</i>)-(+)-1,2-二(氨酰苯基-2'-二苯膦基) 环己烷.....	71
丙二腈.....	32	二苯并-18-冠-6.....	72
丙二酸.....	34	1,1-二苯磺酰基乙烯.....	73
丙炔醇.....	35	二苯基重氮甲烷.....	75
丙炔酸甲酯.....	36	1,4-二苯基-1,3-丁二炔.....	76
1,3-丙酮二甲酸二甲酯.....	37	2,2'-二苯基-[3,3'-二菲]-4,4'-二醇.....	78
丙烯酸甲酯.....	39	(<i>S</i>)-二苯基-(1-甲基吡咯烷-2-基)-甲醇.....	79
		2'-(二苯基膦)- <i>N,N</i> -二甲基-(1,1'-联萘)-2-胺.....	80

二苯甲酮亚胺	81	二茂钛	120
二苄基(<i>N,N</i> -二乙基)磷酰胺	82	二硼烷	122
二苄基亚磷酸酯	83	1-(4,5-二氢-4-苄基-2-噁唑基)-2-(二苄膦基)	
1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯	84	二茂铁	123
1,3-二(二苄膦基)丙烷	86	二氧基乙炔	124
1,1'-二(二苄膦基)二茂铁	87	二(三氟甲基磺酰)胺	125
1,2-二(二苄膦基)乙烷单氧化物	88	二(三甲基硅基)丙二酸酯	127
1,2-二(二苄膦基)乙烷四溴化物	88	二(2,2,2-三氯乙基)磷酰氯	128
二(二甲氨基)磷酰氯	89	2,2-二{2-[4(<i>S</i>)-叔丁基-1,3-噁唑啉基]}	
1,2-二-2,5-(二甲基磷杂环戊烷)苯	90	丙烷	129
二环己基硼烷	91	(<i>S,S</i>)-1,2-二(叔丁基甲基膦基)乙烷	130
2-二环己膦基-2'-(<i>N,N</i> -二甲氨基)-联苯	92	二(叔丁氧基磺酰)亚胺	131
(1 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,2' <i>R</i>)-[1,1']-二环戊烷-2,2'-		二(2-羰基-3-噁唑烷基)磷酰氯	132
二基二苄基膦	93	二羰基乙酰丙酮铊(I)	133
<i>N,S</i> -二甲基- <i>S</i> -苯磺酰亚胺	94	二溴甲醛脒	135
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-2,5-二甲基-7-苄基-7-磷		二氧化铂	136
二环[2.2.1]庚烷	95	1,4-二氧六环烯	137
(2,2-二甲基丙炔)三(2-甲基-2-丙氧基)钨	96	二乙烯基酮	138
(<i>S</i>)-(-)- <i>N</i> -(2,2')-二甲基丙酰基-2-[(二苄膦基)		(二乙氧基甲基)二苄基氧化膦	140
甲基]四氢吡咯	97	2,6-二[(<i>S</i>)-4-异丙基噁唑啉-2-基]吡啶	140
(<i>R</i>)- <i>N,N</i> -二甲基-1-[(<i>S</i>)-2-(二苄膦基)二茂		2,6-二[(<i>S</i>)-4-异丙基噁唑啉-2-基]吡啶	
铁乙胺	98	三氯化铊	142
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	99	<i>B</i> -二异松蒎烯基烯丙基硼	143
<i>N,O</i> -二甲基羟胺	100	番木鳖碱	144
二甲基铜锂	102	氟化钾-硅藻土	146
二甲基亚甲基铈	104	氟化钾-氧化铝	147
二甲基一氯硅烷	105	高碘酸	148
2,4-二(甲硫基)-1,3,2,4-二噻二磷杂环-		18-冠-6	149
2,4-二硫化物	106	硅胶负载三氯化铁	150
2,2-二甲氧基丙烷	106	过氧化二苯甲酰	152
2,5-二甲氧基四氢呋喃	108	过氧化氢	153
二硫化碳	109	过氧化氢异丙苯	155
二(六氟乙酰丙酮)铜	110	过氧叔丁醇	156
二氯化铬	112	1,3-环己二酮	158
二氯化锰	113	(1,5-环辛二烯)(1,3,5-环辛三烯)钨	160
二氯化亚乙基双(四氢茚)基钛	114	(1,5-环辛二烯)氯化铍二聚体	162
二氯化锆-二噁烷复合物 (1:1)	116	磺酰胺	163
二氯甲基膦酸二乙酯	117	甲磺酸酐	164
二(氯甲基)醚	118	甲磺酰氯	166
二(2-氯乙基)氨基磷酰二氯	119	2-甲基-2-丙烷亚磺酰胺	167

2-甲基-3-丁炔-2-醇·····	169	六甲基二硅氮钾·····	221
甲基二苯基氯硅烷·····	170	六甲基二硅氮烷·····	222
甲基三氯化钛·····	172	六甲基二硅基氨基锂·····	223
甲基乙烯基酮·····	173	六甲基二硅烷·····	225
甲硫基甲基对甲苯砜·····	175	氟胺-T·····	227
甲硫基三甲基硅烷·····	177	6-氯-2,4-二甲氧基-1,3,5-三嗪·····	228
甲醛·····	178	氯化 <i>N</i> -苄基奎宁·····	230
甲醛肟·····	180	氯化3-苄基-5-(2-羟基乙基)-4-甲基- 1,3-噻唑鎓·····	231
甲酸·····	181	氯化钴·····	232
甲酰氯·····	182	氯化锂·····	233
甲氧基甲基磷酸二乙酯·····	183	氯化铁·····	234
甲氧基甲基三甲基硅烷·····	184	氯化亚铁·····	236
1-甲氧基-2-甲基-1-(三甲基硅氧基)丙烯·····	185	氯磺酸·····	237
甲氧基双(二甲氨基)甲烷·····	187	氯甲基甲基硫醚·····	239
甲氧基乙腈·····	188	氯甲基磷酸二乙酯·····	240
钾-石墨薄层·····	189	氯甲酸烯丙酯·····	241
降冰片二烯·····	190	氯甲酸乙烯酯·····	242
降冰片烯·····	192	氯亚磷酸二甲酯·····	243
(-)-金雀花碱·····	193	氯乙酸叔丁酯·····	245
胼·····	195	氯乙酰氯·····	246
聚乙二醇·····	196	马来酸二甲酯·····	247
兰尼镍·····	198	镁·····	249
铜(III)-锂-BINOL 配合物·····	200	蒙脱土 K10·····	250
铜系位移试剂·····	202	咪唑·····	251
连二亚硫酸钠·····	203	偶氮二甲酸二叔丁酯·····	253
(<i>S</i>)-2,2'-联萘-(<i>R,R</i>)- <i>N,N</i> -二(1-苯乙基) 亚磷酸胺·····	204	硼化钴·····	254
1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦·····	205	9-硼-双环[3.3.1]壬烷二聚体·····	255
邻氨基苯甲酸·····	206	硼酸·····	257
邻苯二酚·····	208	硼酸三甲酯·····	258
<i>N</i> -邻苯二甲酰亚胺碳酸叔丁酯·····	209	羟胺·····	259
硫代乙酸·····	210	<i>N</i> -羟基苯甲酰胺·····	261
硫化钠·····	211	氟氨·····	262
硫脲·····	213	氟基乙酸乙酯·····	263
硫化钠·····	214	氟甲基磷酸二乙酯·····	264
硫氰酸钠·····	215	全氟磺酸聚合物·····	265
硫酸二甲酯·····	216	三苯基甲基四氟硼酸盐·····	267
硫酸铜·····	217	三苯基磷氯化金·····	268
硫酸亚铁·····	219	三苯基氯硅烷·····	269
六氟磷化叠氮基三(二甲氨基)磷·····	220	三苯基氟甲烷·····	270

三丁基叠氮化锡	272	三(叔丁氧基)氯化铝锂	327
三丁基氧化锡	273	三(叔丁氧基)氯化铝	329
三(二亚苄基丙酮)二钨	275	三溴甲烷	330
三氟化钴	276	三氧化铬	332
三氟化锰	277	三乙酰丙酮合钴	332
三氟化硼乙醚配合物	279	三乙酰丙酮合铁	334
1,1,1-三氟-2,3-环氧丙烷	280	三乙酰丙酮合铜	335
三氟甲磺酸甲基硫酸酯	281	2,4,6-三异丙基苯磺酰叠氮	337
三氟甲磺酸三丁基锡酯	282	三异丙基苯磺酰基四唑	338
三氟甲磺酸亚铜	283	三正丁基胺	339
三氟甲磺酸铟	285	三正丁基锡烷	341
三氟甲磺酸银	287	施罗克催化剂	342
三氟甲磺酰叠氮	289	十二烷基三钨	344
三氟甲磺酰氯	290	十烷基二镍	345
三氟乙醛	291	叔丁基二苯基氯硅烷	346
三氟乙酸钡	292	叔丁氧基乙炔	348
三氟乙酸汞	294	<i>N</i> -叔丁氧羰基吡咯	349
三氟乙酸铈二聚体	295	<i>N</i> -叔丁氧羰基对甲苯磺酰胺	350
三氟乙酸银	297	4-叔丁氧羰基-5,6-二苯基-2,3,5,6-四氢- 4 <i>H</i> -噁嗪-2-酮	351
三甲基碘化铊	298	2-叔丁氧羰基氧亚胺基-2-苯乙腈	352
三甲基碘化亚砷	299	1,4-双(二苯基膦丁烷)二氯化钡	353
三甲基叠氮化锡	300	1,4-双(二苯基膦丁烷)二氯化镍	354
三甲基硅基甲基叠氮	301	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-(-)-4,5-双(二苯基膦甲基)-2,2- 二甲基-1,3-二氧五环	355
三甲基硅基甲基三氟甲磺酸酯	302	双(二羰基环戊二烯铁)	357
2-(三甲基硅基)乙醇	304	双环戊二烯合钴	358
三甲基硅基二乙胺	305	双(1,5-环辛二烯)镍	360
三甲基硅烷	307	双- μ -氯-四羰基二铈	361
2-三甲基硅氧基咪喃	308	双(氟基苯)二氯化钡	363
三甲基硅乙炔	310	双(氟基苯)二氯化铂	364
三甲基铝	311	双(三苯基膦)二羰基镍	365
三甲基氧铀四氟硼酸	312	双(三环己基膦)二氯化钡	366
三甲酰胺基甲烷	314	1,4-双(三甲基硅基)-1,3-丁二炔	368
三氯化铋	315	<i>N,N</i> -双(三甲基硅基)脲	369
三氯化镓	316	双(三甲基硅基)乙炔	370
三氯化金	318	双(乙腈)二氯化钡	372
三氯化铟	319	四丁基碘化铵	373
三氯三嗪	321	四氟化硅	374
三氯氧钒	322	四氟硼酸铜	376
三(三苯基膦)氯化铈	324		
三(三苯基膦)羰基氯化铈(I)	326		

四氟硼酸硝	378	硝基乙烷	427
四氟硼酸亚硝	380	硝基乙烯	429
四氟硼酸银	381	硝酸银	430
四(己内酰胺)合二铊	382	2-溴苄溴	432
四甲基脒	384	<i>N</i> -溴代丁二酰亚胺-叠氮化钠	433
2,2,6,6-四甲基哌啶- <i>N</i> -氧自由基	385	溴化锂	435
四氯合铜酸二锂	387	溴化镍	436
四氯化钛	389	2-溴-2-甲基丙酰溴	437
四氯化钛-锌	390	2-(2-溴乙基)-1,3-二噁烷	438
四氯化铈	391	2-(2-溴乙基)-2-甲基-1,3-二噁烷	440
1,2,4,5-四嗪-3,6-二甲酸甲酯	392	(<i>S,S</i>)-(-)-2,2'-(2,2-亚丙基)-二(4-叔丁基- 2-噁唑啉)	442
四(三苯基膦)镍	394	亚硝酸丁酯	443
四溴化碳	395	<i>N</i> -氧化吡啶	444
四正丁基氢氧化铵	396	氧化亚铜	445
四正丁基乙酸铵	398	<i>N</i> -氧化乙腈	447
羧基丙二酸二乙酯	399	氧化银	448
铁	400	氧氯化锆/八水合氧氯化锆	449
铁氰化钾	402	一碘化铟	451
五羧基氯化镍	403	铈	453
五羧基溴化镍	404	1-乙基-3-(3'-二甲氨基丙基)碳酰二亚胺 盐酸盐	454
2,4-戊二酮	405	<i>O</i> -乙基过氧碳酸	455
烯丙基胺	407	乙炔基锂	456
烯丙基苯基砷	408	乙炔基溴化镁	458
烯丙基锂	409	乙烯基环氧乙烷	459
烯丙基氯化钡二聚体	410	乙烯基三甲基硅烷	460
<i>O</i> -烯丙基羟胺	411	乙烯酮	461
烯丙基三丁基锡烷	413	<i>p</i> -乙酰氨基苯磺酰叠氮	462
烯丙基三氟甲磺酸酯	414	乙酰丙酮锰(III)	464
烯丙基- <i>N,N,N',N'</i> -四异丙基亚磷酰二胺	415	乙酰丙酮亚铜	465
烯丙基溴	416	乙酰丙酮氧钒	466
烯丙基溴化镁	417	乙酰氧	467
烯丙基乙基砷	419	乙酰亚甲基三苯基膦	469
烯酮二乙基缩醛	420	异丙醇铝	470
硒化钠	421	铟	472
硒氢化钠	422	Hoveyda-Grubbs 催化剂	473
1-硝基-1-丙烯	423		
2-硝基-1-丙烯	424		
硝基甲烷	426		

1-氨基苯并三唑

【英文名称】 1-Aminobenzotriazole

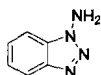
【分子式】 $C_6H_6N_4$

【分子量】 134.06

【CA 登录号】 [1614-12-6]

【缩写和别名】 1*H*-benzotriazol-1-amine, 1*H*-苯并三唑-1-胺

【结构式】

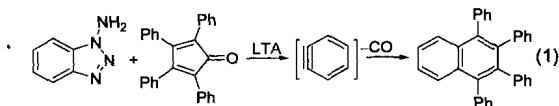


【物理性质】 无色或黄褐色固体, mp 83~84 °C, 溶于苯、二氯甲烷和氯仿。

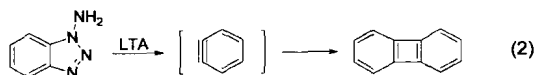
【制备和商品】 该试剂在国内化学试剂公司有销售。

【注意事项】 其毒性和致癌性尚不清楚。

1-氨基苯并三唑能够被多种氧化剂快速氧化产生活性中间体苯炔。Campbell 和 Rees 发现: 醋酸铅 (LTA) 能够将该试剂有效地氧化为苯炔。该苯炔可以被四苯基环戊二烯酮捕获, 高产率地获得 [4+2] 环加成产物 (式 1)^[1]。Campbell 等人也尝试了其它氧化剂, 对比实验证明 $Pb(OAc)_4$ 的氧化效果最好。NBS 虽然能够有效地生成苯炔, 但是苯炔会被体系中的溴捕获^[2]。

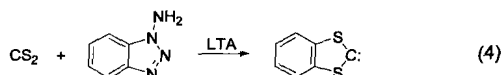
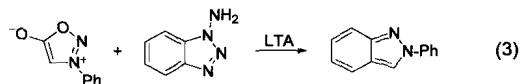


【2+2】反应 当体系中没有芳炔的有效捕获剂时, 1-氨基苯并三唑经 LTA 氧化直接生成 [2+2] 反应产物 *O*-亚联苯 (式 2)^[3]。

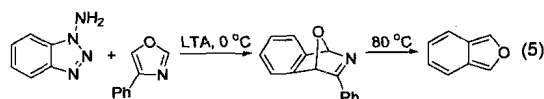


【3+2】环加成反应 LTA 氧化 1-氨基苯并三唑产生的苯炔也可以和内离子型化合物发生 [3+2] 环加成反应, 例如: 3-苯基斯德酮

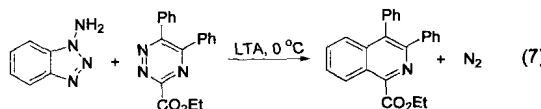
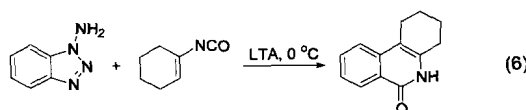
与苯炔反应生成最初的加成产物, 然后再脱除 CO_2 最终得到吡唑化合物 (式 3)^[4,5]。LTA 氧化 1-氨基苯并三唑产生的苯炔还可以与 CS_2 反应得到二硫代卡宾中间体 (式 4)^[6], 并发生进一步反应。



【4+2】环加成反应 氧化 1-氨基苯并三唑产生的苯炔能够同一系列双烯体进行环加成反应。例如: 与 4-苯基噁唑发生反应首先生成中间产物, 然后再失去苯腈得到异苯并呋喃产物 (式 5)^[7,8]。



在类似条件下, 环己烯异氰酸酯能够与该试剂生成内酰胺 (式 6)^[9,10]; 1,2,4-三嗪参与的反应则可以用来制备异喹啉 (式 7)^[11]。



参考文献

- [1] Campbell, C. D.; Rees, C. W. *Chem. Commun.* **1965**, 192.
- [2] Campbell, C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc. C* **1969**, 752.
- [3] Campbell, C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc. C* **1969**, 742.
- [4] Nakazawa, S.; Kiyosawa, T.; Hirakawa, K.; Kato, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 621.
- [5] Kato, H.; Nakazawa, S.; Kiyosawa, T.; Hirakawa, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1976**, 672.
- [6] Nakayama, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1975**, 525.
- [7] Whitney, S. E.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5595.
- [8] Whitney, S. E.; Winters, M.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 929.
- [9] Rigby, J. H.; Holsworth, D. D. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5757.

[10] Rigby, J. H.; Holsworth, D. D.; James, K. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4019.

[11] Gonsalves, A. M. d'A. R.; Pinho e Melo, T. M. V. D.; Gilchrist, T. L. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6821.

[麻远, 清华大学化学系 (MY)]

(1*R*,2*S*)-1-氨基-2,3-二氢茛-2-醇

【英文名称】 (1*R*,2*S*)-1-Amino-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-ol

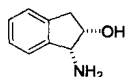
【分子式】 C₉H₁₁NO

【分子量】 149.19

【CA 登录号】 [136030-00-7]

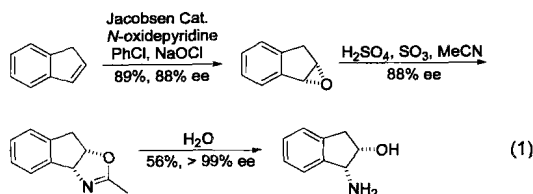
【缩写和别名】 *cis*-(1*R*,2*S*)-2*H*,3*H*-1-Amino-2-indanol, *cis*-(1*R*,2*S*)-2*H*,3*H*-1-氨基-2-茛醇

【结构式】



【物理性质】 mp 122~124 °C, $[\alpha]_D^{24} +56.6^\circ$ (*c* 0.8^o, MeOH); 溶于乙醇、二氯甲烷、异丙醇、甲苯(热溶)等溶剂。

【制备和商品】 该试剂在国内外化学试剂公司均有销售。此试剂合成方法很多, 近期文献报道的方法中比较常见是以茛为原料经过几步反应合成^[1]。合成步骤如式 1。

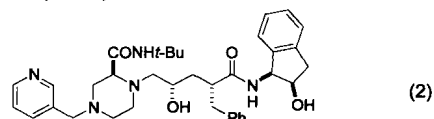


【注意事项】 该试剂在室温下稳定, 对人的皮肤、眼睛和呼吸系统有刺激作用。

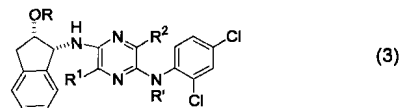
(1*R*,2*S*)-2*H*,3*H*-1-氨基-2-茛醇在有机合成中一方面可以为一些药物和药物衍生物的合成提供手性骨架, 另一方面可以用作不对称催化反应中的手性配体或者不对称合成中的手性辅助合成试剂。

1. 药物骨架

该试剂最常用于治疗艾滋病的药物印地那韦的合成(式 2)^[2]。



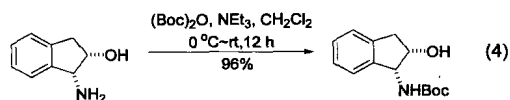
该试剂还用于亲皮质素释放拮抗剂的合成(式 3)^[3]。



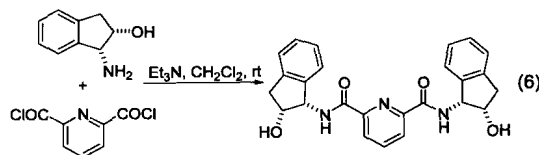
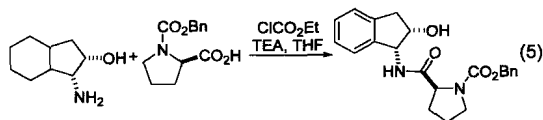
2. 手性配体及手性辅助合成试剂

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。文献报道该试剂主要是在氨基上发生反应, 主要类型是生成酰胺键、C-N 单键、C=N 双键、磺胺键等。当羟基也同时发生反应时, 就生成噁唑衍生物或咪唑衍生物。在反应过程中, 大部分都生成构型保持的产物。

成酰胺键 该试剂与 Boc-酸酐在碱性反应下可以得到构型保持的产物(式 4)^[4]。

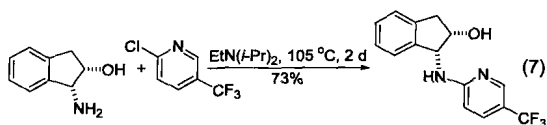


该试剂与含 CO₂H 基团的试剂在碱溶液中反应可以得酰胺键的产物(式 5)^[5,6]; 也可以与酰氯反应形成酰胺键(式 6)^[7]。

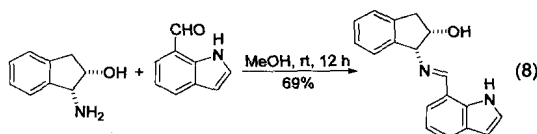


① 此处, *c* 表示浓度, 单位为 g/100 mL, 全书同。——编者注

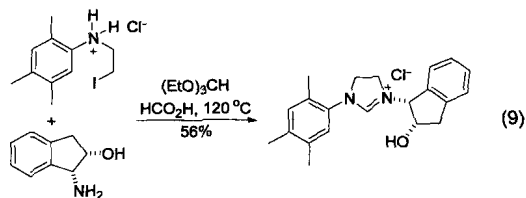
成 C-N 单键 该试剂可以与卤代烃在碱作用下发生亲核取代,生成 C-N 键(式 7)^[8,9]。



成 C=N 双键 该试剂与含醛基的试剂可以发生反应生成含 C=N 双键的手性配体,双键的构型大多为 E-式(式 8)^[10,11]。



成咪唑衍生物 当该试剂与链状卤代烃发生反应时,可以生成咪唑类衍生物,且反应过程中产物的构型保持(式 9)^[12]。



参考文献

- [1] Denmark, S. E.; Nakajima, N.; Nicaise, O. J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8979
- [2] Ekhato, I. V.; Liao, Y.; Plesescu, M. *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2005**, *48*, 179.
- [3] Corbett, J. W.; Rauckhorst, M. R.; Qian, F.; Hoffman, R. L.; Knauer, C. S.; Fitzgerald, L. W. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 6250.
- [4] O'Toole, S. E.; Connon, S. *J. Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3584.
- [5] Hidaka, K.; Kimura, T.; Abdel-Rahman, H. M.; Nguyen, J.-T.; McDaniel, K. F.; et al. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 7604.
- [6] Almasi, D.; Alonso, D. A.; Najera, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2064.
- [7] Lv, J.; Liu, T.-T.; Wang, Y.-M. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 19.
- [8] Mao, J.-C.; Hua, Q.-Q.; Guo, J.; Shi, D.-Q. *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 341.
- [9] Birman, V. B.; Li, X.-M.; Jiang, H.; Uffman, E. W. *Tetrahedron*, **2005**, *62*, 285.
- [10] Woelfle, H. M.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Freishuber-Pfluegl, P.; Bildstein, B. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2493.
- [11] Guo, J.; Mao, J.-C. *Chirality* **2009**, *21*, 619.
- [12] Prasad, B. A. B.; Gilbertson, S. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3710.

[赵杰, 清华大学化学系 (MY)]

2-氨基-3-甲基-1,1-二苯基-1-丁醇

【英文名称】 2-Amino-3-methyl-1,1-diphenyl-1-butanol

【分子式】 C₁₇H₂₁NO

【分子量】 255.36

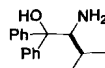
【CA 登录号】

(S) [78603-95-9], (.HCl) [130432-39-2]

(R) [86695-06-9], (.HCl) [56755-20-5]

【缩写和别名】 1,1-Diphenylvalinol, 1,1-二苯基缬氨酸

【结构式】



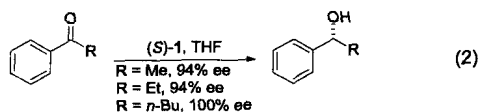
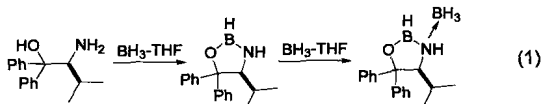
【物理性质】 (S)-异构体: mp 94~95 °C, [α]_D²⁰ -127.7° (c 0.693, CHCl₃)。易溶于 THF、CH₂Cl₂、MeOH, 微溶于水。

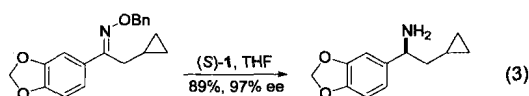
【制备和商品】 该试剂在国内化学试剂公司均有销售。

【注意事项】 该试剂需在通风橱中使用, 并避免接触眼或皮肤。

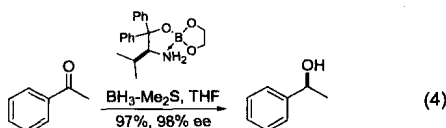
手性 2-氨基-3-甲基-1,1-二苯基-1-丁醇在有机合成中主要被用于不对称催化反应中的手性配体或者不对称合成中的手性辅助合成试剂。

该氨基醇单独作为手性配体被广泛应用于 Itsuno 试剂。Itsuno 试剂是一种由手性 2-氨基-3-甲基-1,1-二苯基-1-丁醇与硼烷形成的手性硼杂咪唑烷催化剂(式 1), 用于对映选择性还原前手性的酮、酯或亚胺(式 2 和式 3)^[1~7]。Itsuno 试剂的优点是反应条件温和、立体选择性好, 并且可以循环使用。

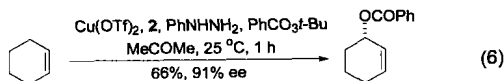
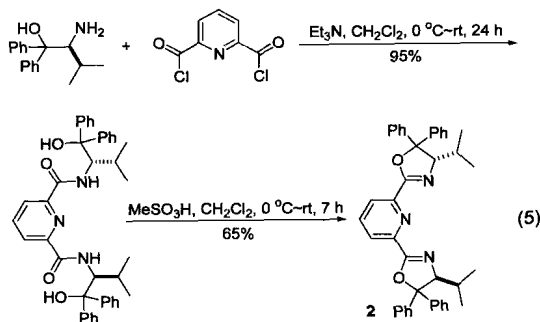




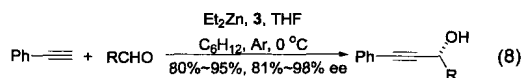
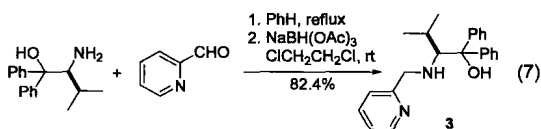
近年来人们对 Itsuno 试剂进行了一系列的改进, 形成了许多新的有效的手性催化剂^[8,9]。如式 4 所示: 一种新的螺环硼酸酯催化的还原剂可高度立体选择性地还原前手性酮为相应的手性醇^[9]。



该氨基醇可用于合成各种新的手性配体, 在不对称催化中有广泛的应用^[10-16]。其经衍生化后得到的咪唑衍生物已经证明是非常优秀的手性配体^[10-12], 例如: 该氨基醇与 2,6-吡啶二甲酰氯反应可合成一种双咪唑啉-吡啶相结合的三齿配体 **2** (式 5)。以该配体与铜盐形成的配合物为催化剂和过苯甲酸叔丁酯为氧化剂, 可实现对双键烯丙位的不对称氧化生成手性的苯甲酸烯丙酯。该反应体系中苯胺及其氧化产物苯胺的存在对反应有加速作用, 使反应可在一小时内结束 (式 6)^[11,12]。



该氨基醇还可与 2-吡啶基苯甲醛经缩合、还原得到一种氨基醇配体 **3** (式 7)。配体 **3** 可用于催化苯乙炔对不同醛的加成, 生成的产物可以达到 80%~95% 的产率和 81%~98% ee (式 8)。该反应条件简便温和, 可适用于芳香醛、脂肪醛或是 α,β 不饱和醛^[16]。



参考文献

- [1] Itsuno, S.; Ito, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 469.
- [2] Itsuno, S.; Ito, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 555.
- [3] Itsuno, S.; Nakano, M.; Miyazaki, K.; Masuda, H.; Ito, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 2039.
- [4] Itsuno, S.; Sakurai, Y.; Shimizu, K.; Ito, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1548.
- [5] Itsuno, S.; Sakurai, Y.; Shimizu, K.; Ito, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1859.
- [6] Cho, B. T.; Chun, Y. S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 337.
- [7] Fontaine, E.; Namane, C.; Meneyrol, J.; Geslin, M.; Serva, L.; Roussey, E.; Tissandier, S.; Maftouh, M.; Roger, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2185.
- [8] Fang, T.; Xu, J.; Du, D.-M. *Synlett* **2006**, 1559-1563.
- [9] Stepanenko, V.; Ortiz-Marciales, M.; Correa, W.; Jesús, M. D.; Espinosa, S.; Ortiz, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 112.
- [10] Alexander, K.; Cook, S.; Gibson, C. L.; Kennedy, A. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1538.
- [11] Sekar, G.; Gupta, A. D.; Singh, V. K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2961.
- [12] Ginotra, S. K.; Singh, V. K. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3573.
- [13] Biradar, D. B.; Gau, H.-M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 733.
- [14] Lattanzi, A. *Synlett* **2007**, 2106.
- [15] Raj, M.; Vishnumaya; Ginotra, S. K.; Singh, V. K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4097.
- [16] Kang, Y.-F.; Liu, L.; Wang, R.; Yan, W.-J.; Zhou, Y.-F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3155.

[王仁超, 北京化工大学理学院有机化学系 (MY)]

(S)-1-氨基-2-甲氧基甲基吡咯烷

【英文名称】 (S)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidine

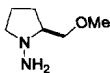
【分子式】 C₆H₁₄N₂O

【分子量】 130.19

【CA 登录号】 [59983-39-0]

【缩写和别名】 SAMP

【结构式】



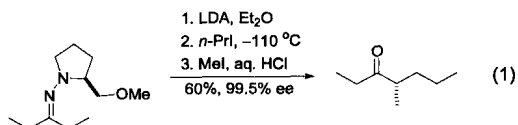
【物理性质】 bp 186~187 °C, $[\alpha]_D^{20} = -80^\circ \sim -82^\circ$ (无溶剂); 溶于水、乙醚和二氯甲烷。

【制备和商品】 该试剂在国内化学试剂公司有销售。

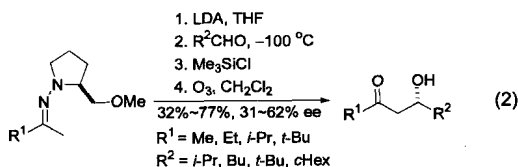
【注意事项】 该试剂在 0~4 °C 氩气氛下储存。

从上世纪七十年代起, (S)-1-氨基-2-甲氧基甲基吡咯烷 (SAMP) 和它的对映异构体 RAMP 就已经成为不对称合成的有效助剂之一。作为脯氨酸的一种衍生物, 它具有五元环的刚性和很强的金属配位能力, 从而在反应中表现出高度的立体选择性。该试剂的主要应用包括将羰基化合物衍生为相应的 SAMP/RAMP 脞, 随后脱去质子与亲电试剂反应得到取代脞, 最后将助剂去除得到相应醛或酮的衍生物^[1]。或者通过其它去除助剂的方式得到取代的脞^[2]、取代的二硫化物^[3]或者还原为取代的胺^[4]。

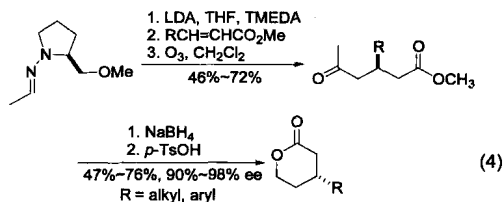
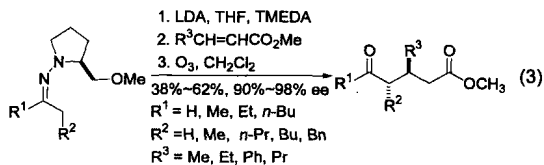
通过 SAMP/RAMP 脞的立体选择性烷基化反应已经合成了许多天然产物, 例如: 切叶蚁的警报信息素 Att texana (式 1)^[5]。



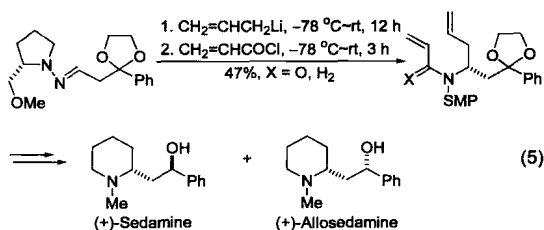
1978 年, Enders 小组第一个报道了使用 SAMP 脞进行的不对称羟醛缩合反应 (式 2)^[6]; 并且通过 SAMP/RAMP 脞制备 α -硅基酮, 再与醛经过不对称羟醛缩合得到了水稻和玉米象鼻虫的聚集信息素^[7]。



将 SAMP/RAMP 脞应用于不对称 Michael 加成中^[8], 可以合成手性的 5-羰基酯 (式 3)^[9]、 δ -内酯 (式 4)^[10]、杂环化合物^[11]以及 2-取代-4-氧砜等^[12]。



最近, Couture 等人报道了通过对 SAMP 脞的立体选择性 1,2-亲核加成以及随后的关环复分解反应, 方便地获得了高度光学纯的 (+)-景天胺 (Sedamine) 和 (+)-异景天胺 (Allo-sedamine) (式 5)^[13]。



Smith 等则使用 SeO_2 和 H_2O_2 在中性缓冲水溶液中对 SAMP 脞的烷基化和羟醛反应产物进行氧化水解, 发现该方法不会引起相邻手性中心的消旋化或者脱水反应^[14]。

参考文献

- [1] Job, A.; Janeck, C. F.; Bettray, W.; Peters, R.; Enders, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2253.
- [2] Enders, D.; Plant, A. *Synlett* **1994**, 1054.
- [3] Díez, E.; Lópea, A. M.; Pareja, C.; Martín, E.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7955.
- [4] Enders, D.; Schubert, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 365.
- [5] Enders D.; Eichenauer, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 397.
- [6] Eichenauer, H.; Friedrich, E.; Lutz, W.; Enders, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 206.

- [7] Lohray, B. B.; Zimbinski, R. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7273.
 [8] Leonard, J.; Diez-Barra, E.; Merino, S. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2051.
 [9] Enders, D.; Papadopoulos, K.; Rendenbach, B. E. M.; Appel, R.; Knoch, F. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3491.
 [10] Tietze, L. F.; Schneider, C. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2476.
 [11] Enders, D.; Demir, A. S.; Puff, H.; Franken, S. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3795.
 [12] Enders, D.; Scherer, H. J.; Raabe, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1664.
 [13] Lebrun, S.; Couture, A.; Deniau, E.; Granclaudon, P. *Chirality* **2010**, *22*, 212.
 [14] Smith, A. B.; Liu, Z.; Simov, V. *Synlett* **2009**, 3131.

[麻远, 清华大学化学系 (MY)]

N-氨基邻苯二甲酰亚胺

【英文名称】 *N*-Aminophthalimide

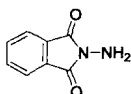
【分子式】 $C_8H_6N_2O_2$

【分子量】 162.15

【CA 登录号】 [1875-48-5]

【缩写和别名】 Phth-NH₂

【结构式】



【物理性质】 白色粉末, bp 200~202 °C, 能溶于乙醇、甲醇、水、DMSO、DMF, 部分溶于乙腈。

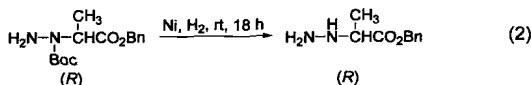
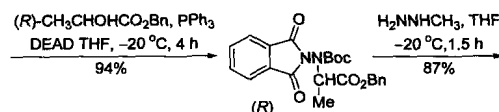
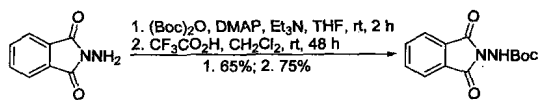
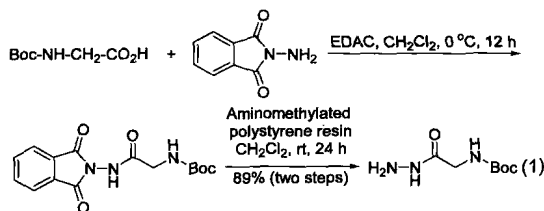
【制备和商品】 可由邻苯二甲酰亚胺与胍回流反应制得; 也可由邻苯二甲酸酐与叔丁氧基甲酰胺制备。

【注意事项】 冷冻储存, 避免与热和强氧化剂接触。

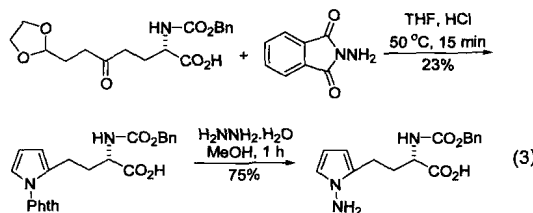
N-氨基邻苯二甲酰亚胺在有机合成中主要被用于合成各种胍。在金属催化剂作用下, 该试剂可以产生乃春, 因此也用于氮杂环丙烷的合成。

该试剂的结构中含有胍的骨架, 因此被用来合成各种取代的胍。两个氮原子中有一个氮

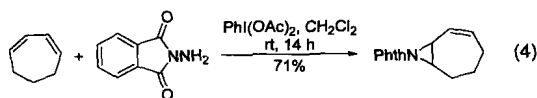
被酰基保护起来, 另一个氮则可以作为亲核试剂参与反应。该试剂作为胍的合成试剂, 可以用来合成含有邻苯二甲酰基的胍。取代的邻苯二甲酰胍还可以与甲基胍、苯基胍等发生胍解生成其它取代胍 (式 1)^[1,2]。Boc 或 Cbz 保护的 *N*-氨基邻苯二甲酰亚胺通过 Mitsunobu 反应还可以合成手性取代胍 (式 2)^[3-6]。



由于分离简便, 该试剂与二醛或二酮的反应是合成氨基吡咯或氨基吡啶的重要方法 (式 3)^[7]。



在四乙基铅等催化或电化学条件下, 该试剂可以产生氨基乃春。因此, 在金属催化剂催化下, 该试剂与烯烃可以发生插入反应生成吡丙啶即氮杂环丙烷。最近有研究报道说, 真正的中间体不是氨基乃春, 而是 *N*-乙酰氧基氨基邻苯二甲酰亚胺与烯烃反应生成氮杂环丙烷 (式 4)^[8,9]。



(S)-2-(苯氨基)四氢吡咯

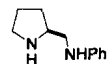
【英文名称】 (S)-2-(Anilinomethyl)pyrrolidine

【分子式】 $C_{11}H_{16}N_2$

【分子量】 176.26

【CA 登录号】 [64030-44-0]

【结构式】

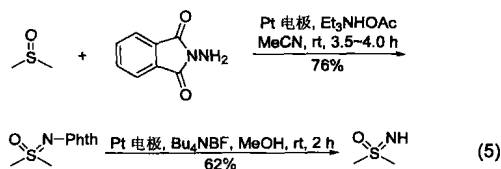


【物理性质】 mp 19 °C, bp 111~112 °C/0.55 mmHg^o。能溶于乙醚、四氢呋喃等有机溶剂。

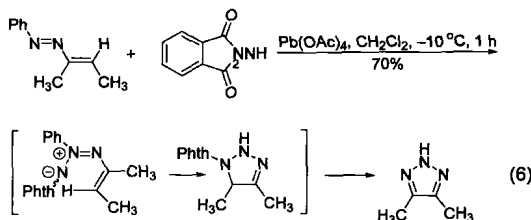
【制备和商品】 该试剂已经商品化。实验室可以按照标准的实验步骤合成^[1]。

【注意事项】 具有腐蚀性，对空气敏感，要特别注意防水。操作时避免接触皮肤，操作过后的衣物要及时脱掉并洗涤干净。

在四乙基铅等作用下，该试剂还可以与亚砷反应生成磺酰亚胺 (Sulfoximine)。在与乙烯基亚砷反应时，只得到磺酰亚胺而没有氮杂环丙烷生成。最近有报道称，通过电化学反应也可得到磺酰亚胺 (式 5)^[10]。



该试剂还可以与烷基或芳基取代的偶氮化合物反应生成一种不稳定的 1,3-二偶极体，并可以继续发生反应生成杂环化合物 (式 6)^[11]。



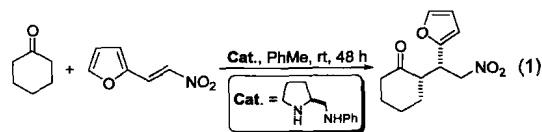
参考文献

- [1] Bibian, M.; El-Habnoui, S.; Martinez, J.; Fehrentz, J. A. *Synthesis* **2009**, 1180.
- [2] Nara, S.; Bakamoto, T.; Miyazawa, E.; Kikugawa, Y. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 87.
- [3] Brosse, N.; Grandeury, A.; Jamart-Grégoire, B. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2009.
- [4] Brosse, N.; Pinto, M. F.; Bodiguel, J.; Jamart-Grégoire, B. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2869.
- [5] Brosse, N.; Jamart-Grégoire, B. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 205.
- [6] Pinto, M. F.; Brosse, N.; Jamart-Grégoire, B. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 3603.
- [7] Bolós, J.; Pérez, A.; Gubert, S.; Anglada, L.; Sacristan, A.; Ortiz, J. A. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3535.
- [8] Zhao, X.; Zhang, E.; Tu, Y. Q.; Zhang, Y. Q.; Yuan, D. Y.; Cao, K.; Chun-An Fan, C. A.; Zhang, F. M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4002.
- [9] Brichacek, M.; Lee, D. E.; Njardarson, J. T. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5023.
- [10] Tung Siu, T.; Yudin, A. K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1839.
- [11] Kuznetsov, M. A.; Kuznetsova, L. M.; Schantl, J. G.; Wurst, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1309.

[刘磊, 北京化工大学理学院有机化学系 (MY)]

烯胺-Michael 加成反应 (S)-2-(苯氨基)

四氢吡咯 (Cat.) 可作为有机催化剂，用于烯胺-Michael 加成反应^[2,3]。例如：该试剂可催化酮与硝基烯的加成反应，得到高产率、高对映选择性的目标产物 (式 1)^[2]。

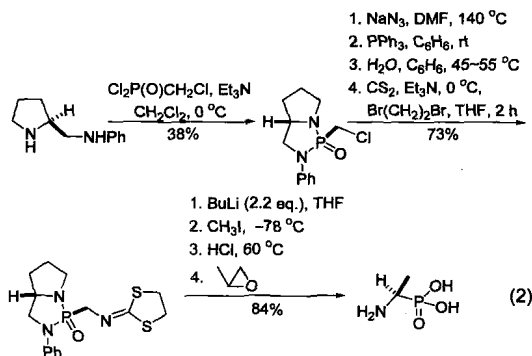


作为手性辅助试剂 (S)-2-(苯氨基)

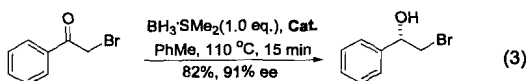
四氢吡咯可作为手性辅助试剂，诱导 α -氨基磷酸的不对称合成。该方法步骤简单，反应条件温和，产物的产率和对映体选择性高 (式 2)^[4]。

● mmHg 和 bar 作为压力单位在我国已废除使用，其与法定计量单位 Pa 的关系分别是：1 mmHg = 133.322 Pa, 1 bar = 10⁵ Pa。考虑到该单位在国际上还通用，而且大多测量仪器上还是使用 mmHg 或 bar 表示，因而本书中仍采用原始资料给出的数据。

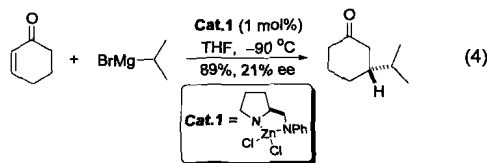
—编者注



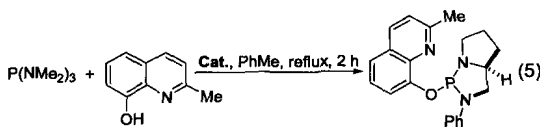
催化酮的不对称还原 该试剂可作为有机催化剂，高产率、高对映选择性地实现酮的不对称还原反应(式 3)^[5]。



催化烯酮的不对称加成反应 首先采用二价锌盐 ZnCl₂ 与 (S)-2-苯氨基甲基)四氢吡咯形成复合物催化剂 (Cat.1)，这种催化剂能使格氏试剂与 α,β-不饱和酮进行 1,4-加成，反应产率高(式 4)^[6]。



作为手性磷配体的结构单元 该试剂可与有机磷试剂反应构建一种重要的手性配体，广泛用于过渡金属催化的不对称反应中^[7,8]。这种手性含磷配体的结构如式 5 所示^[9]。



参考文献

- [1] Long, S. A.; Murray, J. H.; Adams, J. L.; Nuttall, M. E.; Nadeau, D. P.; Kikly, K.; Winkler, J. D.; Sung, C.-M.; Ryan, M. D.; Levy, M. A.; Keller, P. M.; DeWolf, W. E. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2015.
- [2] Pansare, S. V.; Kirby, R. L. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4557.
- [3] Aitali, M.; Allaoud, S.; Karim, A.; Meliet, C.; Mortreux, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1367.

- [4] Yuan, C. Y.; Chen, Q. Y. *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 1671.
- [5] Basavaiah, D.; Rao, K. V.; Reddy, B. S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1041.
- [6] Jansen, J.; Feringa, B. L. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4168.
- [7] Togni, A.; Venanzi, L. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 497.
- [8] Brunel, J. M.; Constantieux, T.; Buono, G. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8940.
- [9] Delapierre, G.; J. Brunel, J. M.; Constantieux, T.; Buono, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1345.

[付华、杨道山，清华大学化学系 (FH)]

苯并三氮唑-1-基甲基异腈

【英文名称】 Benzotriazol-1-ylmethyl Isocyanide

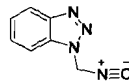
【分子式】 C₈H₆N₄

【分子量】 158.16

【CA 登录号】 [87022-42-2]

【缩写和别名】 BetMIC, 1-异氰甲基-1H-苯并三唑

【结构式】



【物理性质】 金黄色粉末，mp 104~106 °C。溶于 THF、CH₂Cl₂、CHCl₃，中度溶于乙醚。

【制备和商品】 由 (苯并三氮唑-1-基甲基)甲酰胺脱水而得^[1-3]。

【注意事项】 该试剂对空气和湿气稳定，具有强烈的刺激性和难闻的臭味。室温下可放置数周，但若长时间储存应冷藏。

苯并三氮唑-1-基甲基异腈 (BetMIC) 是一种少见的甲基异腈杂环取代衍生物。它参加反应的基团是甲基异腈基，苯并三氮唑基作为辅助基团会被取代而不出现在最终的产物中。

BetMIC 和对甲苯磺酰甲基异腈 (TosMIC)、对甲苯磺基甲基异腈、异腈甲基磷酸二乙酯、异氰基乙酸乙酯具有类似的化学作用。TosMIC 为这一类试剂的典型代表，但 BetMIC 比 TosMIC 拥有两点更优越的性质：(1) BetMIC