

精细化学品的催化合成： 水解、氧化和还原

[英] S. M. 罗伯茨 G. 普瓦尼昂 编
唐培 冯亚青 张天永 译



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

精细化学品的催化合成: 水解、氧化和还原/[英] 罗伯茨 (Roberts, S. M.), [英] 普瓦尼昂 (Poignant, G.) 编; 唐培, 冯亚青, 张天永译. —北京: 化学工业出版社, 2005. 3

书名原文: Hydrolysis, Oxidation and Reduction (Catalysts for Fine Chemical Synthesis; Vol. 1)

ISBN 7-5025-6682-1

. 精... . 罗... 普... 唐... 冯... 张... . 精细化工-化工产品-合成-催化剂 . TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 012364 号

Hydrolysis, Oxidation and Reduction (Catalysts for Fine Chemical Synthesis; Vol. 1) Edited by Stan M Roberts and Geraldine Poignant

ISBN 0-471-98123-0

Copyright 2002 by John Wiley & Sons Ltd. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Ltd.

本书中文简体字版由 John Wiley & Sons 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-3027

精细化学品的催化合成:

水解、氧化和还原

[英] S. M. 罗伯茨 G. 普瓦尼昂 编

唐培 冯亚青 张天永 译

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 边 涛

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

化学与应用化学出版中心出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 8 字数 192 千字

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6682-1/TQ·2161

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序言

在 20 世纪 90 年代的初期和中期，我们发表了大量详细叙述在合成有机化学中使用生物转化法的实验报告。其实验方法曾经以实验室手写记录活页本的形式首次发表，近来，又将所有的实验报告收集在一起，以书的形式出版（《制备用生物转化》，Wiley-VCH, 1999）。

在过去几年里，在实现选择性有机反应方面，利用酶和全细胞作催化剂已经变得越来越普遍。现在，只有极少数研究团体对于使用经济而有效的生物催化剂（例如脂肪分解酶）还有所保留。生物转化法已经成为合成有机化学中可以接受的特别有效的方法。

一个新手也许对于将生物催化法用于合成化学中的某个关键步骤这一特殊领域还不太熟悉，而宁愿使用另一种可供选择的非天然催化剂。为此我们专辑编写生物催化方法，其目的是试图拓宽《制备用生物催化》的对象，以概括可被合成化学家采用的所有催化方法的全貌。

与以前的出版物一样，我们的目的是向读者提供有关催化剂的制备及其成功使用的足够实用的详细叙述。连同这些具体实例写成一本关于用特殊技术可以制得的产品的选集。

在《精细化学品的催化合成》系列图书中，我们将专辑编写用于氧化、还原和水解反应的催化剂，尤其是用于碳—碳键生成反应的催化剂体系的实验报告。许多催化剂的特征是手性，现在它们的重要性在于制备单一对映体精细化学品。在编辑时，将专门编写可以进行各种各样转化反应的催化剂类型。在书中，所叙

述的实验数据的数量将适当减少，而把重点集中在这个体系以前的使用和将来的潜力上。

对于催化作用的这一特殊领域的新手，可以利用这些分册来验证他们的技术，而且，当一个方法的选择是有用的时候，还可以利用其背景信息较好地拟订出最佳方案，力图完成一个前所未有的转化反应。

S. M. Roberts

I. Kozhevnikov

E. Derouane

利物浦，2002

前言

在合成有机化学中天然和非天然催化剂的综述：关于某些重要的氧化反应和还原反应的实验报告。

在这一分册中，我们叙述对于水解、氧化、还原和碳—碳键生成等反应，为了得到光学活性产物所使用的某些天然和非天然催化剂。为了便于读者查阅有关资料，给出了参考文献。所列文献并不是全面的，它只是一个指导性的，而不是一个详尽的汇编。它包括直到 1999 年中期的文献和一些最近的报道。

本书的后一部分叙述不对称还原和氧化反应所用催化剂的实验室实际使用情况。大部分实验报告主要叙述非天然催化剂，因为许多相关的生物催化法已在《制备用生物转化》姊妹卷中专辑叙述。尽管在这本早先的书中，我们已经非常详细地写出了许多方法，本书在必要之处仍给出有益的注意事项，并在适当之处专门给出有关毒性和火灾危险等的鲜明警告。

许多方法已经在利物浦（Liverpool）实验室（由 GP）证实。其他实验报告是由美国、日本、英国和欧洲大陆的同事们友好地提供的。投稿人的名字在有关报告的开始部分给出。这些制备方法的叙述也有参考文献，这些文献给读者指出有关该课题的更实用的概况，但它们只是补充文献，而不是重复在前面综述部分已经给出的参考文献。

有些实验报告叙述了类似催化剂和（或）实现同一任务的其他催化剂的使用情况。已经特意地力求在所述底物与感兴趣的读者所考虑的底物之间取得最好的对比。并且在催化剂可以对比时已经这样做了。有时，所给出的启示会使我们随手找到最有用的

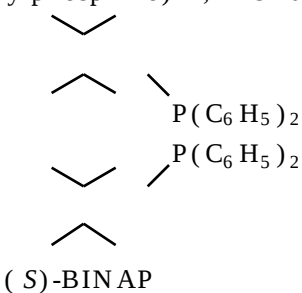
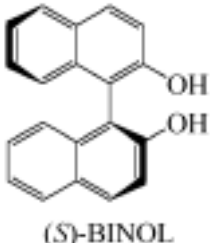
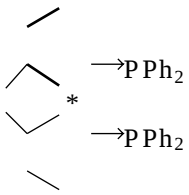
体系。在这里，重要的是要指出：除了用聚亮氨酸催化的氧化反应和用于不对称加氢的双环双膦催化剂以外，利物浦科研组对本书所述催化剂没有先期经验；我们作为这个领域的新手，在利物浦对这些实验进行了研究。

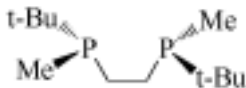
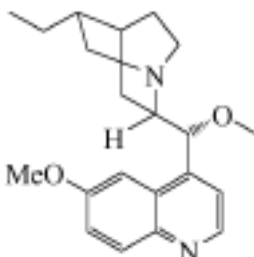
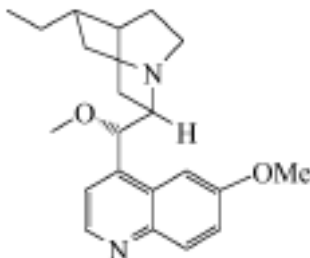
因此，作为本系列图书的一个分册，我们已经完成了一个选集，主要叙述使用非天然催化剂的氧化和还原这两种类型中的某些最重要的转化反应。在本系列图书的其他分册中，将专门叙述用于氧化和还原反应的其他催化剂，具有同等重要性地，还将叙述对于碳-碳键生成反应具有良好效果的催化剂的使用情况。因此，首先，本系列图书试图调查即使不是最好的，也是有大量实验数据的那些催化剂的肯定的和否定的使用情况，我们将尽量毫无偏见地报道我们的调查结果。

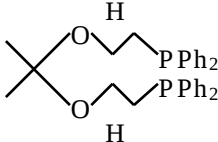
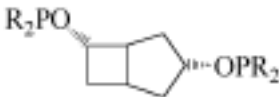
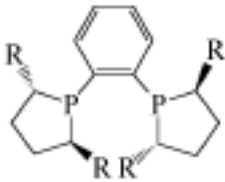
我们真诚地希望这些方法对于同行化学家首次试用一个新催化剂体系时确实有用。非常欢迎提供资料以及反馈更多的线索和信息。

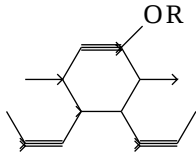
G. Poignant
S. M. Roberts
利物浦，2002

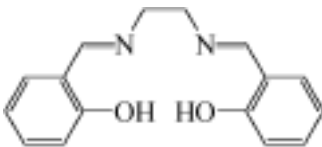
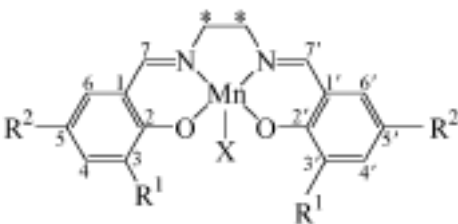
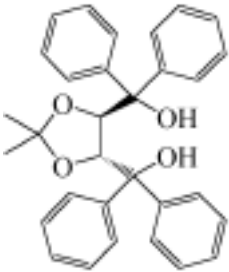
缩写词表

Ac	acetyl 乙酰基
AD	asymmetric dihydroxylation 不对称二羟基化
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料试验学会
BDPP	S, S-2, 4-bis (diphenylphosphinyl) pentane S, S-2, 4-二(二苯基磷基)戊烷
BINAP	2,2 '-bis(iphenylphosphino)-1,1 '-binaphthyl 2,2 '-二(二苯基磷基)-1,1 '-联萘 
BINOL	1,1 '-Bi-2-naphthol 1,1 '-联-2-萘酚 
BIPHEMP	6,6 '-dimethyl-2,2 '-bis(diphenylphosphino)-1,1 '-binaphthyl 6,6 '-二甲基-2,2 '-二(二苯基磷基)-1,1 '-联萘 
BIPHEP	2,2 '-二(二苯基磷基)联苯

BisP *	1,2-bis(tert-butylmethylphosphino) ethane 1,2-二 (叔丁基-甲基膦基)乙烷	
N-BOC	N-Benzyloxcarbo N-苯甲氧基羰基	
b. p.	boiling point 沸点	
BPE	1,2-bis(phospholano)ethane 1,2-二(膦杂环戊基)乙烷	
BSA	N, O-bis-(trimethylsilyl)-acetamide N, O-二(三甲基硅烷基)乙酰胺	
Bu	butyl 丁基	
c ₁ c ₂	约	
cat	catalyst 催化剂	
CBS	oxazaborolidines 硼杂 唑啉(类化合物)	
cis-	顺式-	
CLAMPS	cross-linked aminomethylpolystyrene 交联氨基甲基聚苯乙烯	
CMHP	异丙基苯基过氧化氢	
CMP-	cytidine monophosphat 胞苷-磷酸	
COD	cyclooctadiene 1,5-环辛二烯	
CSA	camphorsulfonic acid 樟脑磺酸	
D-, d-	dextro- 右旋的	
DBU	1,8-diazabicyclo[5. 4. 0] undec-7-ene 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯	
DET	diethyl tartrate 酒石酸二乙酯	
DHQ	dihydroquinine 二氢奎宁	
DHQD	dihydroquinidine 二氢奎尼定	

DIOP	2,3-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane
diop	 (+)-DIOP
DIPt	diisopropyl tartrate 酒石酸二异丙酯
DMAP	4-dimethylaminopyridine 4-二甲氨基吡啶
DMM	dimethoxymethane 二甲氧基甲烷
DMSO	dimethyl sulfoxide 二甲基亚砜
DPEN	1,2-diphenyl ethylenediamine 1,2-二苯基乙二胺
DPO	
DuP HOS	
<i>E</i>	<i>exo</i> -, 外型; <i>E</i> 型 enantiomer ratio 对映体比值
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid 乙二胺四乙酸
Enz	酯酶或脂酶
ee	enantiomeric excess 对映体过量值
eq	equivalent 当量
Et	ethyl 乙基
FAB-MS	fast atom bombardment 快原子轰击质谱仪
FID	flame ionization detector 氢(火)焰(离子)检测器
FTIR	Fourier transform infrared spectrometer 傅里叶变换红外光谱仪
GC	gas chromatography 气相色谱(法)
GDP	guanosine diphosphate 鸟苷二磷酸
GLC	gas-liquid chromatography 气液色谱(法)
GPC	gel permeation chromatography 凝胶渗透色谱法
HPLC	high pressure liquid chromatography 高压气相色谱法
HRMS	high resolution mass spectrometer 高分辨率质谱仪
ID	internal diameter 内径
IPA	isopropyl alcohol 异丙醇
IR	infrared(spectroscopy) 红外(光谱)
<i>L</i>	<i>L(a)evø</i> 左旋的
	Ligand 配(位)体

lit	literature 文献
M	metal 金属
m. p.	melting point 熔点
MCPBA	<i>meta</i> -chloroperbenzoic acid
<i>m</i> -CPBA	间过位甲酸
Me	methyl 甲基
MS	mass spectrum 质谱 mass spectrography 质谱法 molecular sieve 分子筛
MTPA	methoxy- α -(trifluoro methyl) phenylacetyl 甲氧基- α -(三氟甲基)苯基乙酰基
NAD(P)	nicotinamide adenine dinucleotide(phosphate) 烟酰胺腺嘌呤二核苷酸;辅酶 ;(磷酸,辅酶)
<i>N</i> -BOC-	<i>N</i> -benzyloxycarbo- <i>N</i> -苯基甲氧基羰基-
<i>N</i> -CBZ-	<i>N</i> -carbobenzyloxy- <i>N</i> -羰基苯甲氧基
NMR	neuclear magnetic resonance 核磁共振
NSAI	nonsteroidal anti-inflammatory 非甾体消炎镇痛剂
Ph	phenyl 苯基
PHAL	1, 4-phthalazinediyl diether 2, 3-二氮杂萘-1, 4-二醚 R = DHQD 或 DHQ
PHN	<i>q</i> -phenanthryl ether 菲醚  R = DHQD 或 DHQ
PHOS	膦基化合物
Ple	pig liver esterase 猪肝脂酶
Pr	propyl 丙基
psi	pound per square inch 磅/平方英寸 1psi = 6894Pa
R	radical 一价烃基
R *	手性基团
R _f	rate of flow(纸色谱法中的)比移值; retention factor 保留系数
r. p. m.	rotation per minute 转数/分钟
R _t	retention time 停留时间

RAMA	Rabbit muscle aldolase 兔基醛缩酶
RT	reaction time 反应时间
salen	N, N' -bis[(S)-3-(1-phenylpropyl)salicylidene]-(1 R , 2 R)-1, 2-di-
(salen)Mn()	phenylene diaminato
complex	 
SKEWPHOS	>PPh_2 [(R, R)-skewphos] = R, R -BDPP
skewphos	>PPh_2
TBHP	tert-butyl hydroperoxide 叔丁基过氧化氢
TADDOL	α, α', α' -tetraphenyl-2, 2-dimethyl-1, 3-dioxolane-4, 5-dicarbinol 2,2-二甲基- α, α', α' -四苯基-1,3-二氧戊环-4,5-二甲醇
	 (R, R)-TADDOL
THF	tetrahydrofuran 四氢呋喃
TLC	thin layer chromatography 薄板层析法
TMS	tetramethylsilane 四甲基硅烷
	trimethylsilyl 三甲基硅烷基
trans-	反(式)
UDP	uridine diphosphat 尿苷二磷酸
UHP	urea-hydrogen peroxide 尿素过氧化氢
UV	ultraviolet 紫外
VV	volume per unit volume 体积/ 体积;容量/ 容量
Wt	weight 质量;重量
Z	Z 型

目 录

缩写词表

第一篇 综 述

1	催化剂领域中生物转化法的综述	3
1.1	酯、酰胺、腈和环氧乙烷衍生物的水解	4
1.2	还原反应	9
1.2.1	羰基化合物的还原	10
1.2.2	链烯烃的还原	14
1.3	氧化转变	17
1.4	碳—碳键生成反应	27
1.5	结论	38
	参考文献	40

第二篇 实 验 方 法

2	综述	53
3	不对称环氧化	56
	参考文献	57
4	α, β -不饱和羰基化合物的环氧化	59
4.1	非不对称环氧化	59

4.2	用聚-D-亮氨酸催化的不对称环氧化	60
4.2.1	亮氨酸 <i>N</i> -羧酸酐的合成	61
4.2.2	固载聚-D-亮氨酸的合成	62
4.2.3	(<i>E</i>)-苯乙烯基苯基酮的不对称环氧化	63
4.2.4	结论	65
4.3	用手性修饰的二乙基锌催化的不对称环氧化	66
4.3.1	2-(2'-甲基-1'-烯丙基)-1-四氢萘酮的环氧化	67
4.3.2	结论	69
4.4	La-(<i>R</i>)-BINOL-Ph ₃ PO 异丙苯基过氧化氢 用于 (<i>E</i>)-苯乙烯基苯基酮的不对称环氧化	70
	参考文献	74
5	烯丙基醇的环氧化	75
5.1	非不对称环氧化	76
5.2	用手性钛配合物催化的不对称环氧化	77
5.2.1	3-苯基-2-丙烯-1-醇的环氧化	78
5.2.2	(<i>E</i>)-2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醇的环氧化	81
5.2.3	(<i>E</i>)-2-己烯-1-醇的环氧化	83
5.2.4	结论	86
5.3	聚(酒石酸八亚甲基酯)用于 (<i>E</i>)-十一碳-2-烯-1- 醇的不对称环氧化	87
5.3.1	带支链聚(L-(+)-酒石酸八亚甲基酯)的合成	87
5.3.2	(<i>E</i>)-十一碳-2-烯-1-醇的不对称环氧化	88
	参考文献	91
6	非官能化链烯和 α, β -不饱和酯的环氧化	92
6.1	手性 Salen-Mn 配合物催化剂用于双取代 <i>Z</i> -链烯的 不对称环氧化	92
6.1.1	(<i>Z</i>)-1-甲基-2-苯基乙烯的环氧化	93

6.1.2	(<i>Z</i>)-3-苯基-2-丙烯酸乙酯的环氧化	95
6.1.3	结论	98
6.2	以 D-果糖为基础的催化剂用于双取代 (<i>E</i>)-链烯的 不对称环氧化	99
6.2.1	(<i>E</i>)-1,2-二苯基乙烯的环氧化	100
6.2.2	结论	102
6.3	<i>D</i> -对称的手性反式二氧合钨 () 卟啉催化剂用于 (<i>E</i>)-1-甲基-2-苯基乙烯的对映选择性环氧化	104
6.3.1	<i>D</i> ₂ -对称的卟啉 (H_2L^{1-3}) 用于反式-二氧合钨 () 配合物的制备	104
6.3.2	(<i>E</i>)-1-甲基-2-苯基乙烯的对映选择性环氧化	106
6.3.3	结论	107
	参考文献	109
7	不对称羟基化和不对称氨基羟基化	110
7.1	4-甲氧基苯乙烯的不对称氨基羟基化	110
7.2	(1-环己烯基) 乙腈的不对称双羟基化	112
7.2.1	(<i>R,R</i>)-(1,2-二羟基环己基) 乙腈-丙酮脱水 缩合物的制备	114
7.2.2	结论	115
	参考文献	116
8	不对称磺化氧化	117
8.1	硫化物的不对称氧化和亚砷的动力学拆分	117
8.2	外消旋 4-溴苯基甲基亚砷的动力学拆分	119
	参考文献	121
9	有机金属催化剂用于酮的不对称氢化还原	122
9.1	简介	122

9.2	金属催化剂 [Ru((<i>S</i>)-BiNAP)] 用于酮的不对称 氢化	124
9.3	β 酮酯的不对称转移氢化	129
9.4	(<i>S,S</i>)-1,2-二(叔丁基甲基膦基)乙烷 (BisP [*]): 合成和用作配体	131
9.4.1	BisP [*] 的合成	131
9.4.2	1,2-二(叔丁基甲基膦基)乙烷二溴化钌 (BisP [*] -Ru) 的合成	134
9.4.3	(BisP [*] -Ru) 用于 (<i>R</i>)-(-)-3-羟基戊酸甲酯的 合成	135
9.5	(1 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2-氮杂降冰片基甲醇: 用作芳香酮不 对称转移氢化的钌催化剂的高效配体	137
9.5.1	(1 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2-[(<i>S</i>)-1-苯乙氨基]-2-氮杂双环 [2.2.1]-庚-5-烯-3-甲酸乙酯的合成	138
9.5.2	(1 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-3-羟甲基-2-氮杂双环 [2.2.1] - 庚烷的合成	140
9.5.3	甲基苯基酮的钌催化不对称转移氢化	143
	参考文献	145
10	面包酵母用于酮的不对称还原	148
10.1	面包酵母用于乙酰乙酸乙酯的还原	148
10.2	(<i>Z</i>)- <i>N</i> -苯甲氧基羰基-3-羰基脯氨酸乙酯的对映 选择性合成	151
10.2.1	面包酵母的固载	151
10.2.2	面包酵母用于 (<i>Z</i>)- <i>N</i> -苯甲氧基羰基-3-羰基 脯氨酸乙酯的还原	152
	参考文献	154
11	非金属催化剂用于酮的不对称还原	155
11.1	简介	155

11.2	甲基苯基酮用硼杂 唑啉-硼烷配合物还原	157
11.3	氯甲基苯基酮用 唑膦酰胺-硼烷配合物还原	160
11.4	亚氨基亚砷催化剂用于氯甲基苯基酮的不对称还原	163
11.4.1	β 羟基亚氨基亚砷的制备	163
11.4.2	亚氨基亚砷-硼烷配合物用于氯甲基苯基酮的还原	166
11.4.3	总结	168
11.5	<i>cis</i> -1-氨基-2,3-二氢-2-茛醇硼杂 唑啉用于催化溴代酮的不对称还原	169
11.5.1	1-氨基-2,3-二氢-2-茛醇硼杂 唑啉的合成	169
11.5.2	溴甲基-(3'-硝基-4'-苯甲氧基)-苯基酮的不对称还原	170
11.5.3	结论	172
11.5.4	2,3-丁二酮单肟三苯甲基醚的立体选择性还原	174
11.5.5	3-氧代-2-三苯甲基氧代亚氨基硬脂酸甲酯的立体选择性还原	176
11.5.6	1-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-3-氧代-2-三苯甲基氧代亚氨基十八烷的立体选择性还原	178
11.6	<i>N</i> -芳磺酰基硼杂 唑啉用于酮的对映选择性还原	180
11.6.1	<i>N</i> -(2-吡啶磺酰基)-1-氨基-2,3-二氢-2-茛醇的合成	180
11.6.2	前手性酮(氯甲基苯基酮)的不对称还原	181
11.7	用氨基酸负离子作催化剂,并且用氢化硅烷作还原剂使酮还原	183
	参考文献	187

12	有机金属催化剂用于碳—碳双键的不对称还原	189
12.1	简介	189

12.2	[Rh-(<i>S,S</i>)-Me-BPE] 用于亚甲基丁二酸二甲酯的 氢化	190
12.3	[Rh(<i>S,S</i>)-Me-DuPHOS] 用于 α 酰氨基丙烯酸酯的 氢化	192
12.4	[Rh(B[3.2.0]DPO)] 配合物用于 α 酰氨基丙烯 酸酯的氢化	195
12.4.1	(COD) ₂ Rh ⁺ BF ₄ ⁻ 的制备	195
12.4.2	二次膦基配体的制备	196
12.4.3	α 乙酰氨基-3-苯基-2-丙烯酸的不对称还原	198
12.5	[Rh-(<i>R</i>)-BiNAP] 配合物用于碳酸烯醇酯和 4- 亚甲基- <i>N</i> -酰基- 唑烷酮的氢化	200
12.5.1	(<i>S</i>)-4,4,5-三甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮的合成	201
12.5.2	(<i>S</i>)-2-甲基-2,3-丁二醇的合成	202
12.5.3	光学活性 <i>N</i> -酰基 唑烷酮的合成.....	203
12.5.4	(<i>R</i>)- <i>N</i> -丙酰基-4,5,5-三甲基-1,3- 唑烷-2-酮的 合成	203
12.6	乙烯基膦酸的对映选择性钌催化氢化	204
12.6.1	手性 Ru() 催化剂的合成	204
12.6.2	在 C ₂ 位有苯系取代基的乙烯基膦酸的不对称 氢化	205
12.6.3	在 C ₂ 位有萘系取代基的乙烯基膦酸的不对称 氢化	207
12.6.4	氢化反应的适用范围	208
12.7	圆柱形手性二膦的合成和脱氢氨基酸的不对称氢化	210
12.7.1	(<i>R,R</i>)-1,1'-二 (α 羟基丙基) 二茂铁的制备	210
12.7.2	(<i>R,R</i>)-1,1'-双 [α (二甲氨基) 丙基] 二茂铁的 制备	211