

仲丁醇/氧化铝上的还原反应(二)

——受载试剂对酮基的还原

苏镜娉 郑义森 邓亚本

(化学系)

近几年来,受载试剂应用于有机反应日益受到重视,并取得了不少成效。目前,受载试剂已在氧化、还原、取代、加成和消除等许多反应方面显示出其独特的优点^[1,2]。

前文报道了用改良的脱水氧化铝载仲丁醇的新试剂对醛基的温和的还原反应^[3]。本文对于脱水氧化铝的制备方法作进一步探讨。所用材料除可用 E. Merck I 级中性氧化铝外,也可采用上海试剂五厂或 E. Merck 厂所产的一般中性氧化铝,但需经过预处理。用这种脱水氧化铝制得的受载试剂(仲丁醇/氧化铝或异丙醇/氧化铝)有较高的活性,可保存十一个月以上不失效。

应用这种受载试剂进行酮类的还原反应时,发现空间效应相当显著。对于位阻小的酮的还原仍然相当快,但位阻大的酮的反应明显地减慢。例如环己酮在常温下放置过夜,转化率达 100%,而 2-甲基环己酮在同样的条件下反应,转化率却只有 13%;即使加热至 50℃,过夜,也只有 30% 的转化率。又如苯甲叉丙酮在常温下放置过夜,转化率为 3.7%;75℃ 下反应 48 小时,转化率为 83.1%。至于位阻更大的戊酮-3 和庚酮-4 分别在 75℃ 反应 7.5 小时和 48 小时,则完全不能反应,气相色谱只出现原料峰。反应结果的差异说明了空间效应对试剂还原能力的影响甚大。从苯甲叉丙酮的例子亦说明了 α , β -不饱和酮的共轭双键不受影响。结果见表 1。

表 1 仲丁醇/氧化铝对酮基的还原

反 应 物	反 应 产 物	反应温度	反应时间	转化率%
环己酮	环己醇	室温	过夜	100
2-甲基环己酮	2-甲基环己醇	室温	过夜	13
		50℃	过夜	30
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	室温	过夜	23.1
		75℃	7.5小时	31
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHOHCH}_3$	室温	过夜	3.7
		75℃	48小时	83.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$	室温	96小时	3.5
		60℃	72小时	58
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$	室温	过夜	0
		75℃	7.5小时	0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	室温	过夜	0
		75℃	48小时	0

本文1983年3月收到 谢卡瓦(化学系78届毕业生)参加部分工作。

以上结果表明,用这种分子较大的仲丁醇/氧化铝试剂对酮的还原反应表现了极大的空间要求。由于这种试剂对醛基还原活性并不受此影响⁽³⁾,因此,当分子中醛基与有一定立体障碍的酮基同时存在时,它可能作为较理想的醛酮的选择性还原试剂。

本法和其他的应用负载试剂进行的有机反应一样,具有反应条件温和,副反应少,操作简便,后处理简单等优点。

实 验 部 分

1. 仪器 气相色谱:热导气相色谱仪, $\phi 4$ 毫米 \times 2 米不锈钢柱, 5%OV-17/101 硅烷化白色担体(60~80目)。

2. 试剂 上海试剂五厂或 E. Merck 厂所产的中性层折氧化铝于 180°C 烘箱中预处理 7 小时。仲丁醇用氢化钙干燥蒸馏。异丙醇先用氧化钙回流 4 小时,蒸馏后再用氢化钙干燥蒸馏。正己烷用金属钠干燥。其他试剂均为市售。

3. 酮类的还原通法 称取 1 mmol 酮,加 4~6 克仲丁醇/氧化铝试剂及 3 ml 无水仲丁醇(或正己烷)塞紧,时时振摇此混合物。室温放置过夜,取样做气相色谱分析,以确定反应终点,并以标准样品对照进行定性。反应完成后,加入甲醇摇 15 分钟。通过助滤剂过滤,用 35 ml 甲醇淋洗滤渣,减压蒸去溶剂得相应的产物醇。粗产物经蒸馏或重结晶提纯。计算产率。

4. 分析 产物均经 TLC 及气相色谱定性,气相色谱定量。酮类还原的有关分析数据见表 2。表 2 中的 A、B、C、D 分别为气相色谱条件。条件 A 的柱温 70°C、汽化温度 150°C,

表 2 酮类还原的分析数据

反 应 物					
酮 类	气相色谱保留时间				
环己酮	1'14'' (C)				
2-甲基环己酮	1'25'' (C)				
苯甲叉丙酮	1'28'' (B)				
苯乙酮	3'20'' (D)				
乙酰乙酸乙酯	1'15'' (C)				
戊酮-3	3'37'' (A)				
庚酮-4	52'' (C)				

反 应 产 物					
醇 类	n_D^{25}	b.p. 或 m.p. (°C)	气相色谱保留时间	含 量 %	
环己醇	1.4649	160	1'4'' (C)	100	
2-甲基环己醇			1'15'' (C)	13	
苯甲叉丙醇			1' (B)	83.1	
苯基甲醇			2'55'' (D)	58	
β -羟基丁酸乙酯			1'56'' (C)	31	

检测室温度70℃,桥电流110 mA,氮气流速17 ml/min。条件B的柱温187℃,气化温度290℃,检测室温度220℃,桥电流110 mA,氮气流速48ml/min。条件C的柱温155℃,气化温度220℃,检测室温度155℃,桥电流110 mA,氮气流速27.7ml/min。条件D的柱温140℃,气化温度230℃,检测室温度140℃,桥电流110 mA,氮气流速27.7ml/min。

参 考 文 献

- [1] A. Mckillop, D. W. Young, *Synthesis*, 6(1979), 401: 7, 481.
- [2] 苏镜娱, 化学通报, 1981, 6, 1.
- [3] 苏镜娱、郑义森、邓亚本, 化学通报, 1982, 7, 7.

Reduction at Supported Reagent *Sec*-Butanol/Alumina

—Reduction of Ketones

Su Jingyu Zheng Yisen Deng Yaben

Abstract

We have reported a new supported reagent—*sec*-butanol on dehydrated alumina and the reduction of aldehydes with this reagent^[3]. Now the reduction of ketones has been researched. It demands obvious steric requirements. The ketones having less blocking groups, such as cyclohexanone, can be reduced smoothly, while the reduction of those with blocking groups are difficult. The results are given in Table 1.