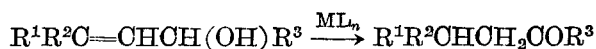


铱配合物催化下不饱和仲醇的氢转移反应

林英瑞 马大为 陆熙炎*

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

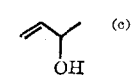


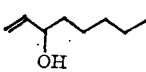
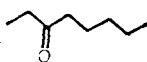
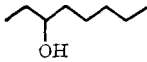
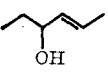
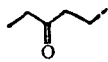
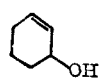


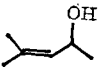
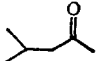

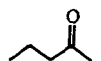

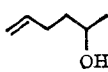
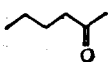
过渡金属配合物催化下的氢转移反应已得到广泛的研究^[1,2]。通过分子内氢转移反应, 不饱和醇可以被异构化成醛或酮^[3,4]。



由于反应条件温和, 碳碳双键加氢和羟基氧化同时进行而不要加其它试剂, 在合成上具有一定的意义。

有关过渡金属多氢化物在合成中的应用过去报道较少^[5], 近年来由于对过渡金属多氢化物的结构有了进一步的认识^[6], 对它们的研究亦逐渐增多。我们曾发现多氢化物 $IrH_5(i-Pr_3P)_2$ (**1**) 可以在没有氢受体存在下催化饱和仲醇的脱氢反应^[7]。本文报道 **1** 对于不饱和仲醇的反应, 我们发现 **1** 可以催化分子内氢转移反应, 使不饱和仲醇转变为酮, 结果见表。

表 不饱和仲醇的氢转移反应结果^(a)

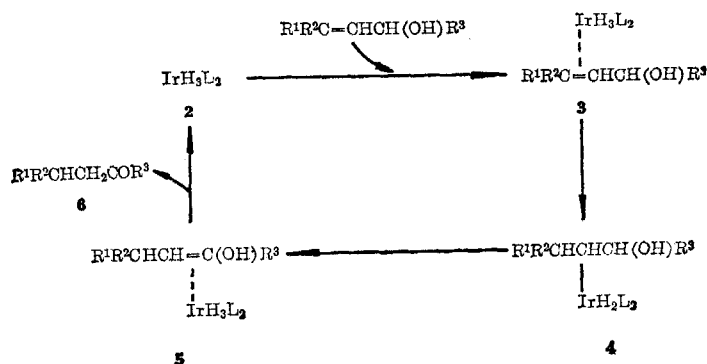
底物	反应时间 (h)	分离得率 (%)	产物 ^(b)	(%)
 (c)	12	88	 (91)	 (9)
	12	88	 (94)	 (6)
	12	89	 (100)	
 (d)	16	89	 (95)	 (5)
	16	92	 (100)	
	16	87	 (95)	 (5)
	16	90	 (100)	

(a) 反应条件: 110°C, 0.01 mmol $IrH_5(i-Pr_3P)_2$ + 5 mmol 不饱和醇。 (b) 产物比例由 GC 用面积归一法定量, 并经过 GC-IR, GC-MS 及 NMR 鉴定。 (c) 反应温度为 100°C。 (d) 反应温度为 120°C。

1987 年 6 月 5 日收到。

从表中可以看出, $\text{IrH}_5(i\text{-Pr}_3\text{P})_2$ 这个催化剂活性较高, 产物比较单一, 并可以使各类不饱和仲醇反应。

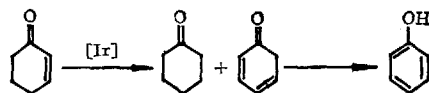
产物中大部分是饱和酮, 这可以认为是经过分子内双键转移的机理进行的^[3,4]。配合物 **1** 可先失去一分子氢而形成活性中间体 $\text{IrH}_3(i\text{-Pr}_3\text{P})_2$ (**2**)^[8]。配合物 **2** 对双键配位形成 **3**, 然后双键插入 Ir-H 键而形成 **4**, 再 β -攫氢, 生成 **5**, 配合物 **5** 解离即得 **2** 和 **6**, 如下图所示。



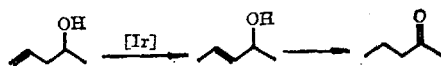
产物中除了饱和酮外还有一些不饱和醇生成, 这可以认为是经过分子间氢转移反应生成的。



分子间氢转移的另一产物烯酮可能是发生了进一步反应如聚合, 歧化等。在环己烯酮的歧化反应产物中, 已分离检测到苯酚, 这可能是这样生成的。



4-戊烯-1-醇和 5-己烯-1-醇的氢转移反应可能是经过分子内双键移位, 生成烯丙醇后再氢转移而生成不饱和酮的。反应的中间体 4-戊烯-2-醇已用 GC-MS 检测到。



同样条件下, 用 $\text{ReH}_7(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 做催化剂, 只得到 40% 的转化率, 用 $\text{ReH}_7(i\text{-Pr}_3\text{P})_2$ 则不发生反应。反应亦可在溶剂如六甲基二硅醚中进行。

本工作为中国科学院自然科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] Johnstone, R. A. W.; Wiley, A. H.; Entwistle, I. D., *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 129.
- [2] Felfoldi, K.; Bartok, M., *J. Organometal. Chem.*, **1985**, *297*, C37.
- [3] Sasson, Y.; Rempel, G. L., *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4133.
- [4] Alper, H.; Hachem, K., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 2269.
- [5] Collman, J. P.; Hegedus, L. S., "Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, Mill Valley, California, **1980**, p. 62.
- [6] Crabtree, R. H.; Lavin, M.; Bonnevot, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4032.
- [7] Lin, Y.; Ma, D.; Lu, X., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 3115.

- [8] Felkin, H.; Fillebeen-Khan, T.; Gault, Y.; Holmes-Smith, R.; Zakrzaswski, J., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 1279.

Iridium Complex Catalyzed Hydrogen Transfer Reaction of Unsaturated Secondary Alcohols

Lin Ying-Rui Ma Da-Wei Lu Xi-Yan*

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

Complex $\text{IrH}_5(i\text{-Pr}_3\text{P})_2$ is found to be an excellent catalyst for the hydrogen transfer reaction of unsaturated secondary alcohols to give saturated ketones. The reaction mechanism is briefly discussed.