

# 相转移催化剂

原 著: W. P. Weber, G. W. Gokel

日译者: 田伏岩夫 西谷孝子

卞觉新 译

顾可权 袁孝刚 校

安徽省化工研究所

# 相 转 移 催 化 剂

原 著: W.P.Weber, G.W.Gokel

日译者: 田 伏 岩 夫, 西 谷 孝 子

卞 觉 新 译

顾 可 权 袁 孝 刚 校

安徽省化工研究所

## 日文版序言

相转移催化法各国都已在研究。早期的贡献归功于全世界几大洲的科学家，但也不应低估Starks、Makosza、Brandstrom及其它科学家的努力。日本科学家也有重要的贡献。

日本科学家在相转移催化剂的工作中主要的贡献之一是碳烯反应。田伏及其合作者已阐明了利用相转移催化剂产生的二氯碳烯可用于不活泼烃类如金刚烷的二氯甲基化。在相转移发展的早期阶段就已研究过二氯碳烯与醇类的反应。另一重要贡献是由砂川实验室及其合作者作出的。他们指出可用叔胺或季铵盐催化产生二氯碳烯。

特别值得注意的是Toru及其合作者指出由4—溴环己烯—[2]—酮取代出溴时能增强醋酸盐的亲核性。Nakamura及Ku wajima开拓了用氟阴离子从弱CH酸中取代硅这一有希望的研究新领域。其它日本实验室作出的贡献不胜枚举，这说明该领域在继续努力发展。

我们特别感到高兴的是田伏岩夫教授将为日本科学界翻译该书，因为他很早就从事这方面的研究工作，而且他贡献的重要性也是世所公认的，以他这方面的知识参与此工作定能使此著更增添光彩。

W. P. Weber

G. W. Gokel

1978年5月

# 代 译 者 序

相转移催化反应是近年来发展起来的一种有机合成新方法。这是在相转移催化剂存在下,由一相转移入另一相中进行的有机化学反应。

非均相(特别是水与有机溶剂的两相)的有机化学反应,如:具有 $\alpha$ 活性氢化合物的烷基化;烯烃与高锰酸钾水溶液的氧化;卤代烷与羧酸钠的酯化;卤代烃与氰化钠(钾)的氰化等反应,在一般条件下反应慢、收率低。但可以在加添能使水相中的反应物转移入有机相的催化剂的作用下顺利进行,反应快、条件温和、收率高、产物纯。

例如:苯乙腈与氯乙烷、50%氢氧化钠水溶液在季铵盐存在下烷基化, $\alpha$ -乙基苯乙腈的收率高达90%。苄醇、反-1,2-二苯乙烯在冠醚存在下用高锰酸钾氧化成相应的苯甲酸,收率定量。

近年来,相转移反应在有机合成中的应用越来越广泛。相转移催化剂主要有𬝓盐类化合物,大环多醚(冠醚)及非环多醚三大类,其中以季铵盐应用最为普通。

美国W.P.Weber, G.W.Gokel在1977年写了这本相转移催化剂专著(Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis),引起了各国有机化学家的重视,1978年日本田伏岩夫,西谷孝子将该书译成了日文(“相间移动触媒”)。1979年安徽省化工研究所卞觉新同志根据日文原版译成了中文,书名为“相转移催化剂”。

该书共分十六章,详尽地介绍了有关相转移催化剂在碳烯反应、醚化、酯化、氰化、烷基化、氧化及还原等方面的广泛应用。该书内容新颖而丰富、理论联系实际、列举了大量的实例和参考资料,是一本很有价值的参考书。可供大专院校有机化学专业学生、研究生以及从事有机合成工作的科研人员参考。

上海师范大学化学系有机合成研究室 顾可权

1980年3月10日

79936

# 目 录

## 一. 绪论与原理

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| 1.1 前 言 .....                         | ( 1 )  |
| 1.2 早期的例子 .....                       | ( 1 )  |
| 1.3 关于相转移催化的各种见解 .....                | ( 2 )  |
| 1.4 相转移催化的原理 .....                    | ( 2 )  |
| 1.5 PTC机理的论据 .....                    | ( 3 )  |
| 1.6 带电荷的催化剂——季盐离子 .....               | ( 4 )  |
| 1.7 不带电荷的催化剂——胺类 .....                | ( 6 )  |
| 1.8 不带电荷的催化剂——冠醚类(Crown ether) .....  | ( 7 )  |
| 1.9 不带电荷的催化剂——大环状氨基醚类(Cryptand) ..... | ( 9 )  |
| 1.10 各种催化剂的比较 .....                   | ( 10 ) |
| 1.11 溶剂 .....                         | ( 10 ) |
| 1.12 水在PTC中所起的作用 .....                | ( 11 ) |
| 1.13 结语 .....                         | ( 12 ) |
| 文献 .....                              | ( 12 ) |

## 二. 二氯碳烯与烯烃的反应

|                                           |        |
|-------------------------------------------|--------|
| 2.1 前 言 .....                             | ( 15 ) |
| 2.2 二氯环丙烷化的反应机理 .....                     | ( 15 ) |
| 2.3 催化环丙烷化 .....                          | ( 17 ) |
| 2.4 低级烯烃的二氯环丙烷化 .....                     | ( 22 ) |
| 2.5 烯胺的环丙烷化 .....                         | ( 24 ) |
| 2.6 发生重排的二氯环丙烷化 .....                     | ( 25 ) |
| 2.7 吡啶类与碳烯的加成 .....                       | ( 27 ) |
| 2.8 呋喃、噻吩与碳烯的加成 .....                     | ( 28 ) |
| 2.9 稠芳环与碳烯的加成 .....                       | ( 29 ) |
| 2.10 共轭烯烃与二氯碳烯的加成 .....                   | ( 29 ) |
| 2.11 三氯甲基阴离子的Michael加成 .....              | ( 33 ) |
| 2.12 烯丙醇与二氯碳烯的加成——环戊烯酮合成单元(Synthon) ..... | ( 36 ) |
| 2.13 苯酚类的二氯碳烯反应—Reimer-Tieman反应 .....     | ( 37 ) |

|          |        |
|----------|--------|
| 文献 ..... | ( 37 ) |
|----------|--------|

### 三. 二氯碳烯的各种反应

|                                         |        |
|-----------------------------------------|--------|
| 3.1 前 言 .....                           | ( 40 ) |
| 3.2 C—H上的插入反应(Insertion reaction) ..... | ( 40 ) |
| 3.3 二氯碳烯与醇类的反应——氯化物的合成 .....            | ( 42 ) |
| 3.4 碳烯与亚胺的加成 .....                      | ( 44 ) |
| 3.5 碳烯与伯胺的加成——异脲的合成 .....               | ( 45 ) |
| 3.6 碳烯与肼, 仲胺及叔胺的反应 .....                | ( 46 ) |
| 3.7 用二氯碳烯进行脱水反应 .....                   | ( 48 ) |
| 3.8 二氯碳烯的胶束反应(micellar reaction) .....  | ( 50 ) |
| 文献 .....                                | ( 51 ) |

### 四. 二溴碳烯与其它的碳烯类

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| 4.1 前 言 .....                | ( 53 ) |
| 4.2 二溴碳烯与低级烯烃的加成 .....       | ( 53 ) |
| 4.3 存在张力的烯烃与二溴碳烯的加成 .....    | ( 56 ) |
| 4.4 吡啶与二溴碳烯的加成 .....         | ( 57 ) |
| 4.5 以Michael加成进行二溴环丙烷化 ..... | ( 57 ) |
| 4.6 二溴碳烯的其它反应 .....          | ( 59 ) |
| 4.7 其它的卤代碳烯 .....            | ( 59 ) |
| 4.8 苯基硫代碳烯与苯基硫代氯碳烯 .....     | ( 60 ) |
| 4.9 不饱和碳烯 .....              | ( 61 ) |
| 文献 .....                     | ( 65 ) |

### 五. 醚类的合成

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| 5.1 前 言 .....               | ( 67 ) |
| 5.2 混醚——机理 .....            | ( 67 ) |
| 5.3 提高Williamson反应的速度 ..... | ( 68 ) |
| 5.4 甲基化 .....               | ( 69 ) |
| 5.5 苯基醚 .....               | ( 70 ) |
| 5.6 苯基甲氧基甲醚 .....           | ( 72 ) |
| 5.7 由二卤甲烷生成二醚 .....         | ( 72 ) |
| 5.8 Koenigs——Knorr反应 .....  | ( 73 ) |
| 5.9 环氧化物 .....              | ( 74 ) |

|          |        |
|----------|--------|
| 文献 ..... | ( 77 ) |
|----------|--------|

## 六. 酯类的合成

|                                             |        |
|---------------------------------------------|--------|
| 6.1 前 言 .....                               | ( 78 ) |
| 6.2 叔胺与季铵盐 .....                            | ( 78 ) |
| 6.3 铵盐存在下的非催化酯化 .....                       | ( 80 ) |
| 6.4 聚碳酸酯 .....                              | ( 82 ) |
| 6.5 以冠醚为催化剂的酯化 .....                        | ( 83 ) |
| 6.6 以冠醚为催化剂合成苯乙酮酯 .....                     | ( 84 ) |
| 6.7 用冠醚为催化剂叔丁氧基羰基(BOC)-氨基酸与氯甲基树脂的酯化反应 ..... | ( 85 ) |
| 6.8 用大环状氨基聚醚和季铵型阴离子交换树脂为催化剂的酯化反应 .....      | ( 87 ) |
| 6.9 用相转移法合成碳酸酯, 磷酸酯 .....                   | ( 88 ) |
| 文献 .....                                    | ( 88 ) |

## 七. 氟离子的反应

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| 7.1 前 言 .....              | ( 90 )  |
| 7.2 氟化物的反应机理及一般特征 .....    | ( 90 )  |
| 7.3 烷基氟的合成 .....           | ( 91 )  |
| 7.4 酰基腈的合成 .....           | ( 95 )  |
| 7.5 氟基甲酸酯的合成 .....         | ( 96 )  |
| 7.6 氟醇的合成 .....            | ( 96 )  |
| 7.7 安息香(benzoin)缩合 .....   | ( 98 )  |
| 7.8 氟氢酸化, 氟甲硅烷化及其它反应 ..... | ( 99 )  |
| 文献 .....                   | ( 101 ) |

## 八. 过氧化物( $O_2^{\cdot-}$ )的反应

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| 8.1 前 言 .....                       | ( 103 ) |
| 8.2 $O_2^{\cdot-}$ 在饱和碳原子上的反应 ..... | ( 103 ) |
| 8.3 过氧化物与羰基的加成 .....                | ( 106 ) |
| 8.4 过氧化物与芳烃卤化物的反应 .....             | ( 109 ) |
| 文献 .....                            | ( 111 ) |

## 九. 其它亲核试剂的各种反应

|               |         |
|---------------|---------|
| 9.1 前 言 ..... | ( 112 ) |
|---------------|---------|

|     |                    |         |
|-----|--------------------|---------|
| 9.2 | 卤素阴离子·····         | ( 112 ) |
| 9.3 | 叠氮离子·····          | ( 120 ) |
| 9.4 | 由亲核基团所引起的消去反应····· | ( 121 ) |
| 9.5 | 亚硝酸离子·····         | ( 126 ) |
| 9.6 | 水解反应·····          | ( 126 ) |
| 9.7 | 阴离子引发聚合·····       | ( 127 ) |
| 9.8 | 有机金属类·····         | ( 129 ) |
| 9.9 | 同位素交换·····         | ( 131 ) |
|     | 文献·····            | ( 131 ) |

## 十. 烷基化反应

|      |                         |         |
|------|-------------------------|---------|
| 10.1 | 前 言·····                | ( 133 ) |
| 10.2 | 被烷基化的物质·····            | ( 134 ) |
| 10.3 | 相转移烷基化试剂·····           | ( 135 ) |
| 10.4 | 用Reissert化合物进行烷基化 ····· | ( 139 ) |
|      | 文献·····                 | ( 195 ) |

## 十一. 氧化反应

|      |                            |         |
|------|----------------------------|---------|
| 11.1 | 前 言·····                   | ( 198 ) |
| 11.2 | 高锰酸离子·····                 | ( 198 ) |
| 11.3 | 铬酸离子·····                  | ( 200 ) |
| 11.4 | 次氯酸离子·····                 | ( 201 ) |
| 11.5 | 催化氧化·····                  | ( 202 ) |
| 11.6 | 单线态氧(Singlet oxygen) ····· | ( 203 ) |
| 11.7 | 阴离子的氧化·····                | ( 204 ) |
| 11.8 | 磷酸化·····                   | ( 204 ) |
|      | 文献·····                    | ( 206 ) |

## 十二. 还原法

|      |                 |         |
|------|-----------------|---------|
| 12.1 | 前 言·····        | ( 207 ) |
| 12.2 | 氢化硼·····        | ( 207 ) |
| 12.3 | 化学计算量的还原系统····· | ( 208 ) |
| 12.4 | 其它的催化还原·····    | ( 210 ) |
| 12.5 | 活性的变化·····      | ( 211 ) |
|      | 文献·····         | ( 212 ) |



### 十三. 硫化物的合成和反应

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| 13.1 前 言                        | ( 213 ) |
| 13.2 对称硫醚的合成                    | ( 213 ) |
| 13.3 不对称硫醚的合成                   | ( 214 ) |
| 13.4 由硫氰酸酯合成硫醚                  | ( 216 ) |
| 13.5 硫氰酸烷基酯的合成                  | ( 217 ) |
| 13.6 由Michael加成生成硫醚             | ( 218 ) |
| 13.7 $\alpha, \beta$ -不饱和硫化物的合成 | ( 220 ) |
| 13.8 含S化合物的其它相转移反应              | ( 221 ) |
| 文献                              | ( 225 ) |

### 十四. 内鎗盐

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 14.1 前 言                    | ( 227 ) |
| 14.2 相转移Wittig反应            | ( 227 ) |
| 14.3 Wittig—Horner—Emmons反应 | ( 230 ) |
| 14.4 硫安定的内鎗盐                | ( 233 ) |
| 文献                          | ( 235 ) |

### 十五. 反应性的问题

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 15.1 前 言                    | ( 236 ) |
| 15.2 阳离子的效果                 | ( 237 ) |
| 15.3 反应性提高的阴离子              | ( 240 ) |
| 15.4 两可阴离子(ambident anions) | ( 242 ) |
| 文献                          | ( 243 ) |

### 十六. 补遗

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| 相转移催化反应的进展(全书第一章至第十五章的补充) | ( 246 ) |
| 附录:                       | ( 257 ) |
| A. 缩写表                    | ( 257 ) |
| B. 易得的PTC一览表              | ( 260 ) |

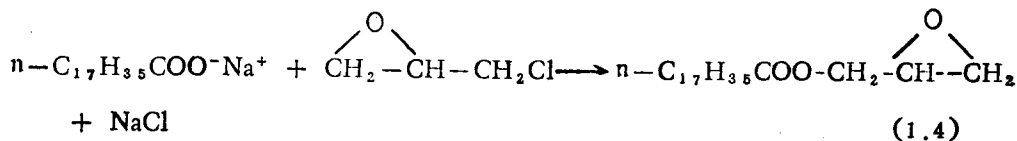
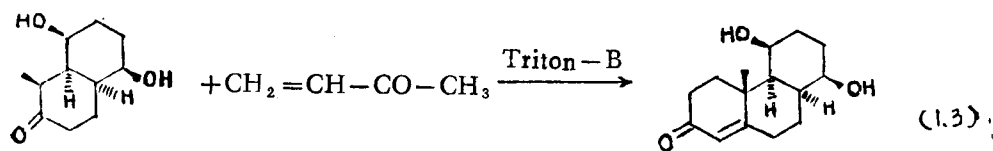
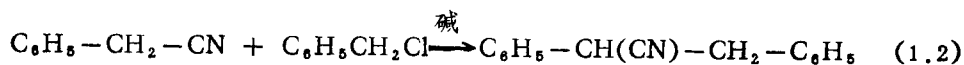
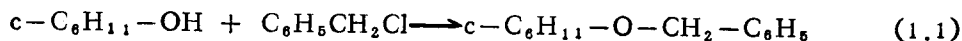
# 一、绪论与原理

## 1.1 前言

在有机化学取得很大进展以前,除了Wohler用异氰酸铵制得尿素这一有意义的工作以外,可能还有不少从意义上来讲不如前者的进展。有时,一个新生事物往往会很自然地为人们所接受并加以推广,而有时则要待提出一般性的规律以后才为人们所接受。相转移催化剂(Phase transfer catalyst,以下简称PTC)也不例外。开始,知道一些这方面的例子,但直至提出PTC的原理以后才为人们所接受,进而取得了很大的进展。

## 1.2 早期的例子

诚然,以往有许多现象可以称为相转移催化,但要在今天将这些现象一个不漏地加以收集是办不到的,只能涉及其中一些具有代表性的工作。1947年Wittig等人指出在无水醇溶液中进行烷基化时,与三苯甲基或苧阴离子配对的四甲基铵阳离子是很起作用的<sup>(1)</sup>。Jarrousse发现将环己醇或苯乙腈在二相系统中进行烷基化时,季铵盐具有明显的催化作用(式1.1,1.2)<sup>(2)</sup>。在早期合成可的松(Cortisone)时,Sarrett发现在 $\text{OH}^-$ 存在下,用苧基三甲基氢氧化铵(Triton-B)作催化剂可以顺利地得到环氧化物(式1.3)<sup>(3)</sup>。1960年Maerker, Carmichael, Port发现在苧基三甲基氯化铵存在下将脂肪酸钠用氯代环氧丙烷进行烷基化时可使反应顺利进行(式1.4)<sup>(4)</sup>。



另外1952年就已报导羟型阴离子交换树脂对于合成氰醇、安息香缩合(benzoin

condensation)、氰乙基化等反应都是有效的催化剂<sup>(5)</sup>。

上面所举的几个例子是从早期关于相转移催化剂的文献中摘出来的。它们相互之间并无联系，可以说是一些互不相关的例子。谈到早期的相转移催化剂，有一个例子是非举不可的。这就是1965年Gibson和Hosking所报导的方法<sup>(6)</sup>。这二位澳大利亚的分析化学家发现：制备并分离出三苯甲基锗高锰酸盐，然后将其溶于氯仿中，便成了一种相当有效的氧化剂。他们观察到反应可催化进行。作者认为这一点是特别重要的。实际上，他们的这篇论文粗略地揭示了相转移催化剂的原理，而且谈到“这种现象可用于有机合成中的氧化反应”。

### 1.3 关于相转移催化的各种见解

早在Gibson和Hosking提出二相催化氧化的原理以前，其它人也发表了与他们类似的见解。华沙工科大学的Mieczyslaw Makosza提出了所谓“萃取烷基化”的二相反应，并于1965年发表了其中最早的几篇论文<sup>(7)</sup>。几乎与此同时，位于美国俄克拉荷马州庞卡城(Ponca City)的大陆油公司的Charles M. Starks开始提出有关“非均相反应催化剂”的专利。而在这同一时期，瑞典AB Hassle的Arne Brandstrom也详细研究了在非极性溶剂中季铵盐的反应。Starks则在他最初的学术论文中将这种过程称为“相转移催化”<sup>(10)</sup>，他的这种提法为人们所接受而成了通用的名称。

要区别这三位先驱者的工作是困难的，而且也是没有必要的。当Makosza报导二相碳烯反应的时候<sup>(11)</sup>，Starks在他的专利中也报导了相同的反应<sup>(8)</sup>。当Brandstrom在非极性均相溶液中进行烷基化反应时<sup>(12)</sup>，Makosza用催化剂进行了许多CH酸(hydrocarbon acid)\*的烷基化反应<sup>(13)</sup>。Hennis在反应系统中易生成季铵盐的条件下进行羧酸盐的烷基化反应，这虽然是一个罕见的例子，但却是相当成功的<sup>(14)</sup>。

---

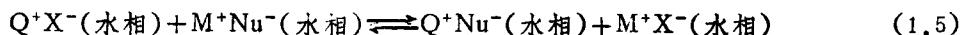
(\*译者注：碳原子上带有羰基、硝基、氰基、砷等电负性基团时，则连接在该碳原子上的氢原子容易作为质子而离介出来，因此显示出酸性。这种化合物即为CH酸。)

### 1.4 相转移催化的原理

二个分子发生反应最起码的条件是分子之间必须发生碰撞。如果二个分子不靠在一起，那末不管其中一个分子的动能有多大也无法与另一个分子发生反应。正如Starks所报导的那样<sup>(10a)</sup>将溴辛烷与氰化钠放在一起即使加热二个星期也无任何反应发生。像这种反应过去是采用具有亲水性和亲油性二种性质的溶剂或是混合溶剂而使反应顺利地进行。例如在盐类与有机作用物的反应中使用甲醇、乙醇、丙酮、二氧六环之类的溶剂。但这时也存在一个问题：那就是盐类难溶于这些有机溶剂，而有机作用物一般都难溶于水。最近采用非质子极性溶剂(dipolar aprotic solvent)可使上述问题得到部分解决。例如二甲亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈、六甲基磷酰胺(HMPA)就属于这种溶剂。由于这些溶剂使阳离子溶剂化，因此使盐类溶解，同时也使有机作用物溶

解。当使用能使阳离子溶剂化的溶剂时,与阳离子相对应的阴离子却不易溶剂化,因而使阴离子非常富有反应性,这也是这种溶剂的一个优点。但是使用这种溶剂也存在一些问题:那就是价格高、精制干燥困难、难以在无水的状态下保存、反应后回收也困难。

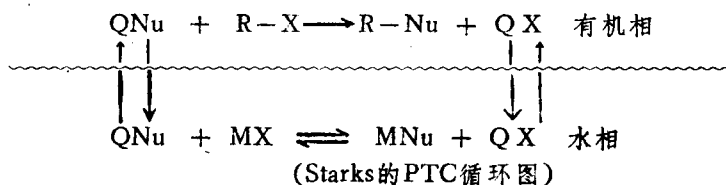
也可以在非极性溶剂中加入可使阳离子溶剂化的物质来代替非质子极性溶剂。大家知道用 $\beta$ -二胺类可提高有机锂化合物的反应性<sup>(15)</sup>。1963年有人指出乙二醇中的OH基具有自身溶剂化的作用<sup>(16)</sup>。1965年的综论中指出全顺式肌醇六甲基醚由于阳离子的溶剂化可成为阴离子活化剂<sup>(17)</sup>。就在人们逐渐认识PTC的过程中,文献中也提出了特殊的溶剂化机理。但相转移法的真正价值在于它有普遍性,可在温和的条件下使用,有催化作用。当用季铵盐或季磷盐作PTC时是以下列方式起催化剂作用的:首先有一个互不混溶的二相系统,其中一相(一般是水相)为碱,或含起亲核试剂作用的盐类。另一相为有机相,其中含有与上述盐类起反应的有机作用物。因为含盐类的那一相不溶于含有机作用物的这一相,因此如果在二相的界面无任何变化,就不发生反应<sup>(18)</sup>。在该系统中加入PTC,一般加入季铵,季磷的卤化物或硫酸氢盐(可能也包括硫酸盐),这些物质的阳离子是亲油性的。这些亲油性的阳离子既溶于水相也溶于油相,当在水相中接触到分布在其中的盐类时,水溶液中过剩的阴离子便与PTC中的阴离子进行交换。季盐(Quaternary salt)可简称为“quat”,往往也可用“Q”来表示。上述阴离子的交换过程可用式1.5表示:



可是,如果阴离子的交换仅限于上式的话,那末也还是不能称为阴离子交换。具有亲核试剂作用的阴离子一定要与 $Q^+$ 形成离子对,而且必须萃取入有机相。因此,要使PTC很好起作用的条件是第二个平衡,即相转移平衡。这种平衡如(1.6)式所示:



亲核试剂或碱(为便利起见均用Nu来表示)一旦进入非极性(有机)相便产生取代反应或脱质子化(消去反应)形成生成物。在亲核取代反应中 $Q^+$ 最终与脱离基形成离子对。如该基团是 $X^-$ 的话,则生成 $QX$ 离子对,该离子对参与上述平衡。Starks提出了一个在今天看来仍然可以说是经典的PTC的循环图<sup>(10a)</sup>:



在该循环中,有机相中所生成的离子对 $QX$ 不一定非要和一开始作为PTC而加入的离子对一样。只要在溶液中存在亲油性阳离子 $Q^+$ 或与 $Q^+$ 相当的阳离子溶剂化试剂,而 $X$ 只要是能与Nu进行交换的阴离子就可以了。常用的催化剂是季铵盐或季磷盐。氯离子易与 $OH^-$ 、 $CN^-$ 等许多亲核试剂进行交换而完成上述循环。

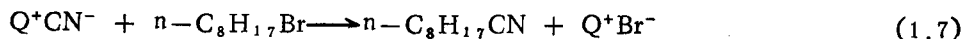
## 1.5 PTC机理的论据

上面一般性地谈了有关PTC的基本原理,PTC的许多机理也搞清楚了。许多研究小

组详细地研究了这方面的机理, 所得结论也相当一致。

Starks<sup>(10)</sup> 研究了 $\text{CN}^-$ 与溴化正辛烷的反应(如式1.7所示), 发现了下列几点规律:

①反应在有机相中进行。②反应速度对卤代烷为一级, 对催化剂 $\text{QX}$ 为一级。③反应速度与催化剂浓度的一次方成正比。④反应速度与搅拌速度无关。关于最后这一点说明一下: 当搅拌速度慢时, 传质也减慢\*, 在临界搅拌速度时二相之间已充分地相互混合, 因此再提高搅拌速度反应速度也不改变。



Herriott和Picker<sup>(19)</sup> 从稍为不同于前者的角度考虑了上述问题, 他们研究了溴化正辛烷与 $\text{OH}^-$ 的二相反应。按Ingold的看法, 如反应是在有机相中进行的话那末主要是消去反应, 在水相中进行的话主要是取代反应。而研究的结果是以消去反应的生成物为主, 因此反应是在有机相中进行的。另外当搅拌速度大于临界搅拌速度时, 搅拌速度对反应速度不再有影响, 因此表面现象不是主要因素。即使改变催化剂分子的形状催化剂的效果也无变化, 因此也无须考虑胶束效应(micelle effect)。

(\*日译者注: 当搅拌速度慢时, 不是反应速度而是传质决定反应。)

## 1.6 带电荷的催化剂——季盐离子

Herriott与Picker仔细地研究了催化剂的有效性<sup>(19b)</sup>。表1.1表示了溴化正辛烷与苯硫酚盐(thiophenoxide)的反应中(式1.8)催化剂对二级速度常数的影响情况。

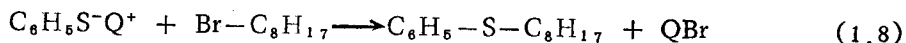


表1.1 苯—水系统中催化剂的有效性<sup>(19b)</sup>

| 催 化 剂                                                                      | 缩 写   | 相 对 速 率               |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------|
| $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$                                                | TMAB  | $<2.2 \times 10^{-4}$ |
| $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$                                       | TPAB  | $7.6 \times 10^{-4}$  |
| $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$                                       | TBAB  | 0.70                  |
| $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$                                        | TBAI  | 1.000 <sup>a</sup>    |
| $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3\text{Cl}$                         | TOMAC | 4.2                   |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ | BTEAB | $<2.2 \times 10^{-4}$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_4\text{H}_9\text{Br}$                       | BPB   | $<2.2 \times 10^{-4}$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_7\text{H}_{15}\text{Br}$                    | HPB   | $3.1 \times 10^{-3}$  |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$                 | LPB   | 0.012                 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$         | HTEAB | $2.0 \times 10^{-3}$  |
| $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$         | OTEAB | 0.022                 |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$      | DTEAB | 0.032                 |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$      | LTEAB | 0.039                 |

续表

| 催 化 剂                       | 缩 写        | 相 对 速 率 |
|-----------------------------|------------|---------|
| $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_3Br$ | CTEAB      | 0.065   |
| $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$   | CTMAB      | 0.020   |
| $(C_6H_5)_4PBr$             | TPPB       | 0.34    |
| $(C_6H_5)_4PCl$             | TPPC       | 0.36    |
| $(C_6H_5)_3PCH_3Br$         | MTPAB      | 0.23    |
| $(C_4H_9)_4PCl$             | TBPC       | 5.0     |
| $(C_8H_{17})_3PC_2H_5Br$    | TOEPB      | 5.0     |
| $C_{16}H_{33}P(C_2H_5)_3Br$ | CTEPB      | 0.25    |
| $(C_6H_5)_4AsCl$            | TPAsC      | 0.19    |
| 二环己基—18—冠醚—6                | DCH—18—C—6 | 5.5     |

a. 将用TBAI时的比速率定为1.00。

虽然表 1.1 是以水—苯系统作为研究对象的, 但对于氯仿、二氯甲烷、邻二氯苯等与水构成的非均相系统来讲也有如表 1.1 中所表现出的一般倾向。Herriott 和 Picker 根据表 1.1 中的数据提出了下列几个规律: ①大的季盐离子比小的季盐离子有效。②在季盐离子的四个取代基中, 链最长的那个烷基越长也就越有效。③近似对称的季盐离子要比其中有一个取代基是长链的离子有效。总之, 为了使催化剂溶于有机相中, 季盐离子必须要有一定数量的碳原子。对于一个好的催化剂来讲, 必须要有一定的亲油性, 而且在具有四价正电荷的杂原子周围要有体积大的取代基。因此四丁基铵离子的碳原子数虽然比十六烷基三甲基铵离子少三个碳原子, 但却是更有效的催化剂。如无位阻现象存在, 则取代基体积大的季阳离子与相应的阴离子形成的离子对也就不如取代基体积小的稳定。常用的“Makosza”催化剂(苄基三乙基氯化铵)在这儿所介绍的研究中并不很有效。④鏷盐要比相应的铵盐有效, 热稳定性也好, 而且都比铊盐有效。⑤季盐中的取代基是脂肪族要比芳香族有效。⑥一般来讲在邻二氯苯等氯代烃中的反应速度要比在苯中来得快, 而且都比在庚烷中快。关于这一点, Ugelstad 等人使用各种不同的溶剂使  $R_4N^+ \cdot PhO^-$  与卤代烷进行反应, 结果是与阳离子形成的离子对越是不稳定则苯酚盐的反应性也越大<sup>(20)</sup>(参见 5.3)。

目前常用的催化剂是苄基三乙基氯化铵(简称BTEAC、TEBAC、Makosza 催化剂), 三辛基甲基氯化铵(简称 Starks 催化剂、Aliquat 336、TOMAC), 四丁基硫酸氢铵(简称 Brandstrom 催化剂、TBAB)。Makosza 催化剂极易合成\*, 可用重结晶进行精制, 也可以无水状态保存。General Mills 公司所出售的 Aliquat 336 是一种黄色的油状物, 价格很便宜。在 Herriott—Picker 的研究工作中 Aliquat 336 比 Makosza 催化剂或 Brandstrom 催化剂更有效。四丁基硫酸氢铵在上面所提到的催化剂中价格最高, 但它有二个突出的优点: 首先,  $HSO_4^-$  的亲水性能相当好, 容易分配在水相中, 对催化反应无害。第二, 用各种盐处理硫酸氢盐结晶可进行阴离子交换。Brandstrom 等人用这种阴离子交换反应合成了许多

盐。关于这方面的详细情况在他的书中有关离子对萃取的部份有所记载<sup>(12)</sup>。

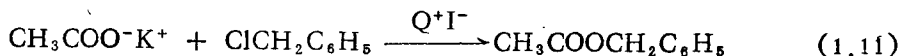
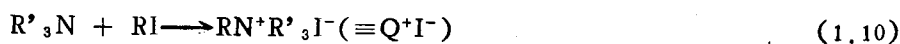
季铵型阴离子交换树脂也常用作非极性溶剂中的反应催化剂。合成氰醇、氰乙基化、安息香缩合等反应已在1950年年初获得成功<sup>(5,21)</sup>，而60年代，上述催化剂成功地用于这些反应<sup>(22)</sup>。在大部分阴离子反应中先将季铵型阴离子交换树脂中的 $\text{Cl}^-$ 换成 $\text{OH}^-$ ，然后再用于反应，这种方法最近重新受到注意<sup>(23,24)</sup>。

将季盐离子作为PTC使用时需要注意以下情况：一般来讲，根据酸碱软硬度的概念，亲油性大的季盐离子是软的，因此它要和存在于溶液中的软的阴离子形成离子对。例如：当有 $\text{I}^-$ 和 $\text{OH}^-$ 存在时，季盐离子与 $\text{I}^-$ 形成离子对，当要使季盐离子与 $\text{OH}^-$ 反应时， $\text{I}^-$ 就会使催化剂中毒。 $\text{I}^-$ 可能是原来的催化剂中就有的，也可能是取代反应中取代下来的基团。因此，在选择反应条件时必须考虑到阳离子，阴离子，亲核试剂，取代下来的基团等因素。

(\*日译者注：这儿所记载的PTC市场上均有出售。)

## 1.7 不带电荷的催化剂——胺类

文献中有几例可将叔胺看作PTC的报导。最早的例子是1913年的一份德国专利。专利提到当苯甲酸钾与苄基氯起反应时用三乙胺作催化剂<sup>(26)</sup>。1961年，Merker和Scott用苯甲酸、苄基氯、叔胺进行上述反应，认为是系统中生成羧酸的叔胺盐催化反应<sup>(27)</sup>。Hennis等人再次证实了苄基氯与醋酸钾的反应是由于胺的催化作用<sup>(14)</sup>。并搞清了在这种情况下是系统内所生成的季铵盐在起催化作用。在这个反应中作为助催化剂加入的 $\text{NaI}$ 与氯代烷反应生成碘代烷使叔胺烷基化，生成季铵盐离子。而季铵盐离子一旦生成便起PTC的作用(式1.9—1.11)。

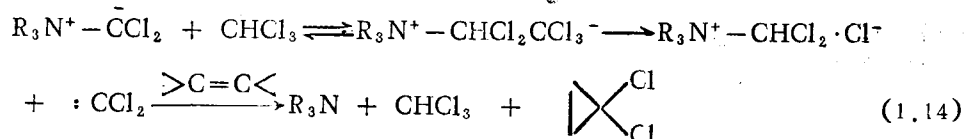
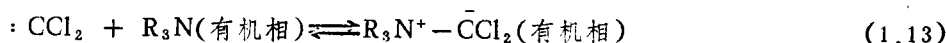
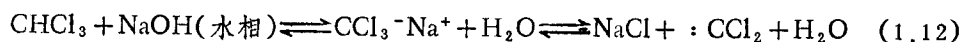


最近，Reeves等人报导了以叔胺为催化剂合成腈<sup>(29)</sup>、合成异氰酸酯<sup>(30)</sup>、烷基化<sup>(31)</sup>、生成碳烯<sup>(31)</sup>的反应。在这些场合很明显也是由于系统内所生成的季铵盐在起催化作用。最近，Normant等人报导了醋酸钾与苄基氯在乙腈中以多胺为催化剂的二相反应<sup>(28)</sup>。这种催化剂的活性与上述烷基化有关。Normant等人认为“在实验条件下与所用的二胺相对应的季铵盐不使阴离子活化”，实际上二胺似乎起着双重的作用。二胺使难溶性的固体醋酸钾中的 $\text{K}^+$ 成为螯合物而使醋酸钾溶解，同时在系统内生成季盐来催化均相反应。胺的催化活性与阳离子硬度的大小有关(阳离子越硬则越缺乏催化活性<sup>(28)</sup>)。这一点与上述看法是相吻合的，当然也不能忽视固体晶格能这一因素。

Normant主要用1,2-二胺<sup>(28)</sup>。Jarrousse在他的早期工作中除季盐离子外也使用1-氨基-2-醚类，这种物质与二胺类一样能与阳离子配位。在前面这两个例子中是配位效

果和季盐离子在起作用。最近, Mikolajczyk等人受到他们以前所发现的 Wittig—Horner—Emmons 反应不需要催化剂这一现象<sup>(33)</sup>的启发所用的膦酸盐催化剂<sup>(32)</sup>同样具有两个稳定的构象。Montanari 用的所谓多极性配合基(ligand)也利用了N的配位性与亲核性<sup>(34)</sup>。

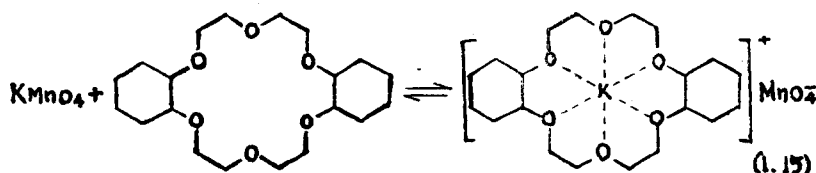
Isagawa 等人与 Starks<sup>(36)</sup>, Makosza<sup>(11)</sup>几乎是同时独自报导的二相系统的碳烯反应<sup>(35)</sup>(参见2.2)是叔胺催化剂令人感兴趣的例子。该反应被季铵盐阳离子或是胺所催化。Makosza 指出可以用系统内生成季铵盐离子来解释这个反应<sup>(37)</sup>。氯仿的脱质子化是在水—有机相的界面发生<sup>(38)</sup>, 由于生成的 $\text{CCl}_3^-$ 分介而产生二氯碳烯( $:\text{CCl}_2$ )。二氯碳烯在有机相中与三烷基胺配位形成内鎓盐, 而内鎓盐与氯仿反应形成 $\text{R}_3\text{N}^+\text{CHCl}_2\text{CCl}_3^-$ 离子对, 关于烯烃与二氯碳烯的加成反应其机理如下所示(1.12—1.14):



因此, 一般来讲叔胺的催化作用几乎都是在系统内生成季盐离子的缘故, 或是可用生成季盐离子来加以解释。多极性配合基也有催化活性, 这一事实表明在叔胺类催化剂这一范围中大有发展余地<sup>(34)</sup>。

## 1.8 不带电荷的催化剂——冠醚类(Crown ether)

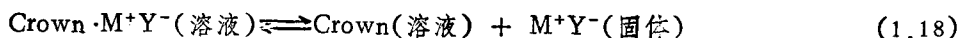
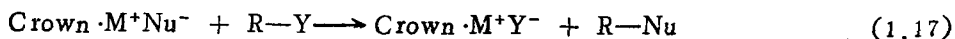
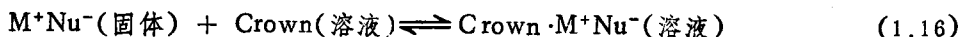
大约十年前由 Pedersen 合成的大环状聚醚与各种阳离子生成络合物<sup>(26)</sup>。在形成络合物的阳离子中有碱金属、碱土金属、铵等<sup>(40)</sup>。具有位阻的酯类在二环己基—18—冠醚—6<sup>(41)</sup>或Cryptate(大环状二氨基聚醚)<sup>(42)</sup>存在下在甲苯中被 KOH 所“皂化”。这儿冠醚使 KOH 可溶于甲苯并使反应活化<sup>(43)</sup>。Sam 和 Simmons 发现冠醚起 PTC 的作用使  $\text{KMnO}_4$  溶于苯中。而这种作用可用于各种氧化反应<sup>(44)</sup>。



用冠醚作 PTC 与用季盐时有若干不同之处<sup>(45)</sup>。其最大的不同之点是冠醚常应用于所谓固—液型的反应。这时有机作用物溶于有机溶剂, 与固体相接触。〔也往往与水溶液—与反应物不相混的溶液相接触〕这时加入冠醚则与盐形成络合物, 络合物的离子对溶于有机相而发生反应。

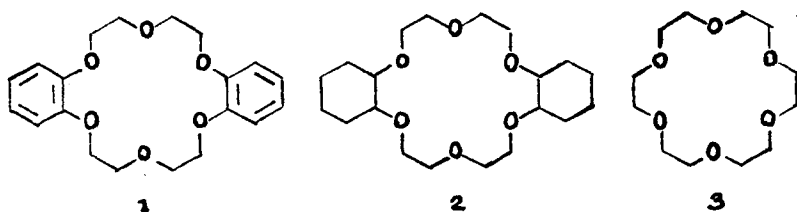


为了使以冠醚作催化剂的相转移过程顺利进行,冠醚一定要与固体试剂生成络合物。这时为了使固体形成络合物而溶解一定要克服晶体的晶格能。如后所述,这时微量水的存在是相当重要的。另外与冠醚所形成的络合物一定要溶于反应系统中。如果其它因素相同的话,一般来讲冠醚的亲油性越大,则PTC的效果也就越好。最后强调一下:金属离子冠醚络合物必须与  $M^+Nu^-$  处于平衡状态(见式1.16),并必须进行阴离子交换(式1.17)。如脱离基与冠醚—阳离子络合物选择性地生成离子对(即式1.17中的  $Crown \cdot M^+Y^-$ ),则溶液中只有离子交换而无产物生成。上述情况可用式(1.16)—(1.18)表示。



二苯并—18—冠醚—6<sup>(38)</sup>、二环己基—18—冠醚—6<sup>(39)</sup>、18—冠醚—6<sup>(40)</sup>是三种最常用的冠醚。在 *Organic Syntheses* 中早已报导了直接而又相当有效的合成二苯并—18—冠醚—6(I)的方法,收率也很好<sup>(43)</sup>。这种化合物稳定,使用方便,因此常被采用。不过它的缺点是捕集阳离子的性能不那么好<sup>(40,47)</sup>,而且在烃类中的溶解度也小。将(I)加氢可以合成二环己基—18—冠醚—6(II),用处也比(I)大。(II)易溶于许多有机溶剂,与阳离子能稳定地络合,固体是稳定的。缺点是刺激皮肤<sup>(39)</sup>,合成的价格较高。最常用的是18—冠醚—6(III),它的亲油性不如(II)但比(I)要好得多。这种冠醚极易用种种方法合成,产品相当纯,是一种很强的阳离子捕集剂,广泛用作PTC,效果相当好<sup>(45)</sup>。

Herriott, Picker在他们评价这些催化剂的报告中指出二环己基—18—冠醚—6在上述二相系统中与季盐同样有效<sup>(19b)</sup>,遗憾的是没有对18—冠醚—6作出评价。作者们认为18—冠醚—6在固—液相、液—液相中是和(II)性能同样好的催化剂,因为也容易合成,所以可广泛采用。



在碱催化剂存在下使三甘醇与三甘醇二氯化物(triethylene glycol dichloride)反应<sup>(46)</sup>,或是用环氧乙烷多聚环化<sup>(51)</sup>可以合成式1.19的18—冠醚—6。用蒸馏和重结晶进行精制。

