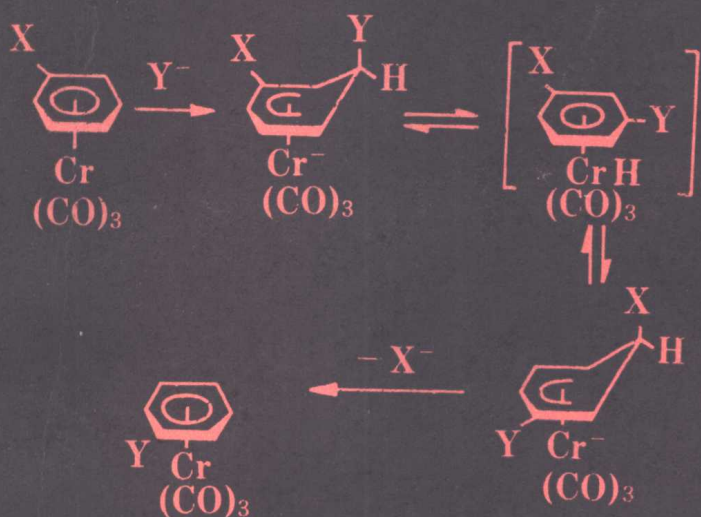
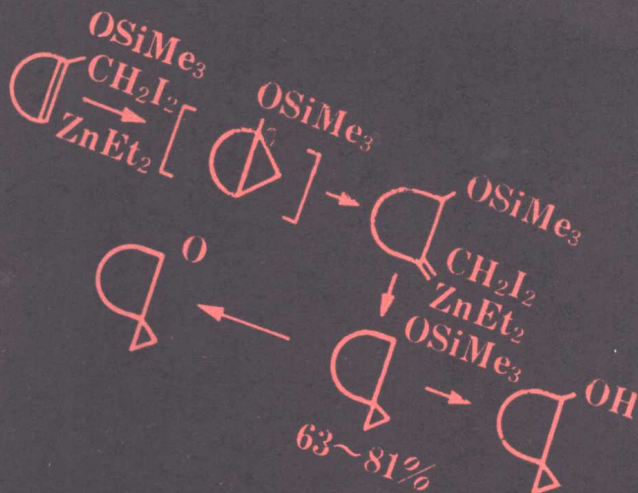




JDHXCS

近代化学丛书



金属有机化合物在有机合成中的应用

黄耀曾 钱长涛 等编著

上海科学技术出版社

近代化学丛书

金属有机化合物在 有机合成中的应用

黄耀曾 钱长涛等 编著

上海科学技术出版社

近代化学丛书
金属有机化合物在有机合成中的应用

黄耀曾 钱长涛等 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

发行所 上海发行所发行

上海东方印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 20.5 字数 540,000

1990 年 6 月第 1 版 1990 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—1,806

ISBN 7-5323-0602-X/O·57

定价: 12.70 元

内 容 提 要

本书是介绍在有机合成应用中的金属有机化合物的化学。

全书分金属叙述,主族元素有硼、铍、硅、锡和砷,过渡金属有钛、锆、铬、铁、镍、钨和稀土。这些金属有机化合物,有些在有机合成中已广泛采用,具有生命力;有些则处于初始阶段,正待进一步发展。

本书可供从事教学和科研人员参考,也可作为高等学校专业的高年级学生和研究生参考。

《近代化学丛书》编辑委员会

主任委员 唐敖庆

副主任委员 卢嘉锡 蔡启瑞 徐光宪 黄耀曾

委 员 王葆仁 顾翼东 戴安邦 高怡生

吴征恺 金松寿 高 鸿 高小霞

刘铸晋 陈念贻

序

化学是自然科学的主要基础学科之一。因此，化学科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位，是农业、能源工业、材料科学、计算机工业、激光技术、空间技术、高能物理和遗传工程等不可缺少的基础。由于学科之间的相互渗透和交叉，以及新的实验手段和计算机的广泛应用，大大推动了近代化学的发展，产生了许多分支学科和边缘学科，如计算机化学及其应用、激光化学、量子有机化学等等，所以，化学科学正处在一个崭新的发展时代。

建设社会主义四个现代化和化学学科赶超世界先进技术水平，需要千千万万个有才干的化学工作者为之共同努力。为了更好地进行工作，并取得成果，必须具有渊博的知识，了解化学科学的发展现状和动态，善于吸取相邻学科的新成就，牢固地掌握近代化学的基础理论。因此，对青年化学工作者的造就和培养，就显得十分紧迫和重要。为此目的，我和卢嘉锡等十五位同志应上海科学技术出版社的要求，组织编写了《近代化学丛书》。

该《丛书》按专题比较系统地、深入地论述某一领域的基础理论，是一套具有较高理论水平的著作。

该《丛书》注意理论联系实际，在论述基础理论的同时，注重结合教学和科研工作，反映近代化学发展的最新成果，以供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师及有关科研和工程技术人员参考。

该《丛书》包括近代无机化学、理论有机化学、量子有机化学、稀土物理化学、界面及胶体化学、原子簇化合物、计算机化学及其应用、表面化学、半导体物理化学、金属有机在有机合成中的应用、

有机催化、激光化学、海洋化学、地球化学等内容,分册陆续出版。

还应说明,该《丛书》的著作者,虽有良好的写作愿望和积极性,并在教学和科研方面具有丰富经验,但由于阅历和理论水平不同,各分册之内容深浅、繁简取舍等很难取得统一。同时,还可能存在一些不妥,甚至错误之处,敬希读者谅解并予以指正。倘若该《丛书》能成为广大化学工作者确有参考价值的基础理论读物,对四个现代化建设有所贡献的话,那么,我们组织编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐敦庆

一九八二年十二月于长春

序 言

金属有机化合物在有机合成中的应用, 推动了整个有机化学发展进程, 过去如此, 今后仍将如此。

本世纪五十年代以前, 应用于有机合成的金属有机化合物只限于少数几种金属。五十年代后, 由于对化学键有了新的认识, 所有周期表上的元素无一不可以与碳键合, 因此新型的金属有机化合物, 不断涌现, 日新月异, 而寻求其在有机合成中的应用, 也斗艳争妍。

本书仅就目前在有机合成中应用的若干比较活跃的金属有机化合物, 即对硼、铍、硅、锡、砷、钛、锆、铬、卡宾卡拜和稀土等进行分章叙述, 其中未包括常用的金属有机试剂如镁、锂试剂等。目的在于总结前人的经验, 使读者了解国际上的发展趋势, 并触类旁通, 推陈出新, 使我国在该领域出现一个百花齐放的新局面。参加本书的编写有周伟克、张永敏、黄宪、陈亚雄、沈延昌、钱延龙、叶常青、周其林、陈家碧、张颖之、钱长涛诸同志。

由于编者水平有限, 敬乞读者指正。

编著者 1986 年 10 月

目 录

第一章 引论	1
第二章 有机硼与合成化学	16
§ 2-1 有机硼化合物的分类与结构特性	18
§ 2-2 有机硼化合物的制备	23
§ 2-3 有机硼化合物反应的类型与机理	31
§ 2-4 有机硼烷生成碳-杂原子键的反应	34
§ 2-5 有机硼烷与亲核试剂生成碳-碳键的反应	40
§ 2-6 有机硼烷经有机硼根与亲电试剂生成碳-碳键的反应	47
§ 2-7 其他有机硼反应	51
§ 2-8 有机硼合成化学最近进展	63
参考文献	79
第三章 铈及其化合物	91
§ 3-1 金属铈(0)	91
§ 3-2 铈的一价化合物	92
§ 3-3 铈的三价化合物	101
参考文献	140
第四章 有机硅化合物	146
§ 4-1 有机硅化合物的结构特征	146
§ 4-2 芳基硅烷	148
§ 4-3 乙烯基硅烷	151
§ 4-4 烯丙基硅烷	167
§ 4-5 α -金属化硅烷	182
§ 4-6 烯醇硅醚	189
§ 4-7 卤代硅烷及其类似物	212
参考文献	218
第五章 有机锡化合物	224
§ 5-1 含 Sn—H 键有机锡化合物	224
§ 5-2 含 Sn—C 键有机锡化合物	234

§ 5-3 含 Sn-杂原子键有机锡化合物	243
§ 5-4 含 Sn—M 键有机锡化合物	250
§ 5-5 含 Sn—X 键有机锡化合物	252
§ 5-6 二价锡化合物参与的合成反应	255
参考文献	268
第六章 砷叶立德化学	276
§ 6-1 活泼砷叶立德	277
§ 6-2 半稳定砷叶立德	280
§ 6-3 稳定砷叶立德	284
参考文献	291
第七章 钛在有机合成中的应用	294
§ 7-1 引言	294
§ 7-2 四氯化钛	295
§ 7-3 三氯化钛	311
§ 7-4 四烷氧基钛	316
§ 7-5 钛试剂(RTiX ₃)	321
§ 7-6 二茂钛氢化物	324
§ 7-7 二茂钛亚甲基	329
§ 7-8 其他	334
参考文献	337
第八章 锆氢化反应	343
§ 8-1 锆氢化试剂的反应	343
§ 8-2 锆氢化反应中间产物——Zr—C σ 键的反应	361
§ 8-3 其他金属存在下, 锆氢化反应中间产物应用于碳-碳键的形 成	368
§ 8-4 二茂锆双烯烃络合物	384
参考文献	390
第九章 π-芳烃金属络合物	394
§ 9-1 π -芳烃金属络合物的制备	395
§ 9-2 芳环上的反应	397
§ 9-3 侧链上的反应	423
§ 9-4 用 Cr(CO) ₃ 基团进行立体控制的合成反应	434
§ 9-5 催化反应	437
参考文献	439

第十章 过渡金属卡宾络合物化学	447
§ 10-1 过渡金属卡宾络合物的类型和反应可能性	447
§ 10-2 过渡金属卡宾络合物的合成	449
§ 10-3 卡宾转移反应	462
§ 10-4 羰基-卡宾转移反应	474
§ 10-5 天然产物的合成	481
§ 10-6 催化反应	492
参考文献	499
第十一章 镍的催化反应	507
§ 11-1 镍催化烯烃和炔烃的齐聚	507
§ 11-2 镍催化偶联反应	514
§ 11-3 镍催化羰基化反应	518
§ 11-4 镍催化格氏试剂的反应	521
§ 11-5 镍催化烯烃异构化	524
§ 11-6 烯丙基镍络合物	525
§ 11-7 有机镍杂环化合物	529
§ 11-8 其他	535
参考文献	539
第十二章 钪在有机合成中的应用	544
§ 12-1 绪论	544
§ 12-2 钪参与的偶合反应	546
§ 12-3 钪参与的烯丙基碳原子上的反应	557
§ 12-4 钪参与的烯烃、双烯和炔烃的二聚反应和共聚反应	570
§ 12-5 钪参与的分子重排反应	573
§ 12-6 钪参与的不对称合成反应	577
§ 12-7 其他	581
参考文献	582
第十三章 稀土在有机合成中的新进展	588
§ 13-1 低价稀土 Ln^{2+} 的制备及其在有机合成中的反应	590
§ 13-2 Ln^{3+} 在有机合成中的应用	606
§ 13-3 稀土 $\text{M}-\text{C}$ 键化合物在有机合成中的应用	628
参考文献	637

第一章 引 论

黄耀曾 钱长涛

(中国科学院上海有机化学研究所)

1. 引言

金属有机化合物在有机合成中的应用, 推动了有机化学的发展. 本世纪五十年代前, 应用于合成的金属有机化合物主要限于一、二主族元素的化合物. 五十年代后, 由于 K. Ziegler, H. O. Brown 和 G. Wittig 的贡献, 使应用于合成的金属有机化合物, 扩展到三、五主族元素; 又由于二茂铁的发现和结构的阐明, 使人们对化学键有了新的认识, 发现周期表上甚至稀有气体所有元素, 无一不可与碳形成化合物或络合物. 因此, 人们预料, 主族元素有机化合物应用于有机合成将扩展到三、四、五、六族元素, 而过渡元素的有机物应用于有机合成(包括催化), 必将有一个百花齐放的前景. 同时量子化学、结构化学、物理有机、分析化学等亦将随之发展, 相辅相成, 成为一个金属有机化学空前发展的时代. 在六十年代以后迄今二十多年间, 就有七位从事金属有机化学的科学家 (K. Ziegler, G. Natta, E. O. Fischer, G. Wilkinson, W. N. Lipscomb, H. C. Brown, G. Wittig) 获得诺贝尔化学奖, 其中多人是由于应用金属有机化合物于合成而得奖的. 相反, 六十年代以前的 40 年间, 从事金属有机于合成的, 只有一人, 即 V. Grignard 获得诺贝尔化学奖.

近三十多年来, 估计至少有 50% 以上的有机合成新方法, 是用金属有机试剂或催化剂来完成的. 它有力地推动精细有机合成和基础有机工业的发展.

鉴于国际间金属有机化合物在合成中的应用, 历史渊久, 发展迅速, 而我国则尚处于幼年时期, 因此邀请了十多位化学工作者, 对国内外应用于有机合成的金属有机化合物分章叙述。作者中大多数是中青年, 有的对所叙述的金属有机物研究多年, 有的则打算研究所叙述的金属有机化合物在合成中的应用。本书的编辑可能对于读者, 特别是对金属有机化学和合成化学家, 带来好处。本文试谈在合成应用中的若干金属有机反应发现的始末, 其中有些是臆测, 有些是根据发现者自己的叙述。不当之处, 敬乞指正。

2. 在有机合成应用中的金属有机化学反应发现年表

- 1827 发现 Zeise's 盐 (W. C. Zeise)
- 1849 烷基锌应用于有机合成 (E. Frankland)
- 1855 Wurtz 反应的发现 (C. A. Wurtz)
- 1864 Fittig 反应的发现 (R. Fittig)
- 1884 Sandmeyer 反应的发现 (T. Sandmeyer)
- 1887 Reformatsky 反应的发现 (S. Reformatsky)
- 1890 Gattermann 反应的发现 (L. Gattermann)
- 1896 Ullmann 反应的发现 (F. Ullmann)
- 1799 有机镁试剂的发现 (P. Barbier)
- 1901 Grignard 反应的发现 (V. Grignard)
- 1925 发现 Fischer-Tropsch 过程; 发展直接制备烷基锂的方法 (K. Ziegler, M. Colonius); 首次合成得到丁二烯络合物, $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ (H. Reihlen)
- 1930 有机锂应用于有机合成
- 1938 $\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ 水合为乙醛
- 1939 应用铈催化剂匀相催化氢化的发现 (M. Iguchi) (S. Winstein, H. J. Lucas)
- 1938~1945 Reppe 合成的发现
- 1950 有机铝应用于有机合成 (K. Ziegler)
- 1951 发现二茂铁 (T. J. Kealy, P. L. Pauson, S. A. Miller, J.

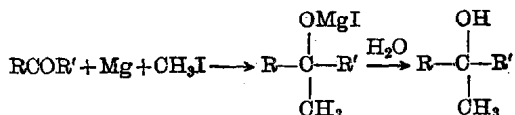
A. Tebboth, J. F. Tremaine 1952)

- 1953 Ziegler 催化剂的发现
- 1953 Normant 方法的发现, Wittig 反应的发现(G. Wittig)
- 1956 硼氢化的发现(H. C. Brown)
- 1957 Wacker 法的发现(J. Smidt); 硅氢化的发现(J. L. Speier)
- 1958 发现丁二烯调聚过程(G. Wilke)
- 1963 举行了第一届金属有机化学国际会议(Cincinnati, Ohio);
出版金属有机化学杂志
- 1964 金属卡宾络合物的发现(E. O. Fischer); 烯烃复分解反应的
发现(R. L. Banks)
- 1965 Wilkinson 催化剂的发现(G. Wilkinson, R. S. Coffey)
- 1966 有机铜试剂的发现(H. O. House)
- 1974 铈氢化的发现(J. Schwartz)
- 1980 Sharpless 不对称环氧化的发现(K. B. Sharpless)

3. 从有机锌试剂衍变为有机镁试剂的臆测

最初在有机合成中应用的金属有机化合物是二烷基锌(1849), 布特列洛夫利用它与酮反应, 合成了多种叔醇, 证明它们是伯、仲醇的异构体, 从而提出了有机结构的名称. 由于二烷基锌的自然性, 使用不便, 其活性不足与酯反应, 因此 38 年以后, Reformatsky 发现了后来以他的名字命名的反应(1887), 条件比较温和, 使用也无危险, 成为合成 α -羟基酸酯, 脱水而成 α 、 β -不饱和酸酯(有时杂有 β 、 γ -不饱和酸酯)的方法, 迄今仍广泛地使用着.

镁是第三周期的 IIA 族元素, 而锌则是第四周期的 IIB 族元素. 因此我们忖度有机镁试剂的发现脱胎于二烷基锌. 从 Barbier(1899)的第一个实验来看,



更足见其与 Reformatsky 反应相似之处. 在 Barbier 的建议下,

他的学生不久发现烷基卤在无水乙醚中与镁很快作用, 因此他先制成镁试剂, 而后再加入底物反应, 效果极佳。他的第一篇论文发表于1901年。Grignard 为了对他的老师表示崇敬, 在他获悉1912年的诺贝尔化学奖将授给他时, 要求诺贝尔奖金委员会将此奖与 Barbier 分享。但未得到该会的同意。Barbier 是法国里昂大学教授, Grignard 后来也执教于里昂大学, 于是里昂大学成为世界上金属有机研究中心之一。有人曾试探过乙烯基卤在乙醚中形成不了镁试剂, 可是在 Grignard 发现镁试剂半个世纪以后(1953), 也是在里昂大学执教的 J. F. Normant 将溶剂乙醚改为四氢呋喃就方便地得到卤化乙烯基镁。这件事可说明两个问题: 一是溶剂的络合能力可改变反应进程; 二是从 Barbier 到 Grignard 到 Normant 形成了一个传统, 说明传统继承性对科学的发展是至关重要的。

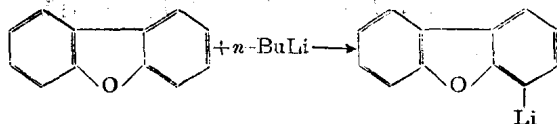
4. 主族金属有机化合物化学活性规律

H. Gilman 指出金属有机化合物的化学活性随原子序增加而增加, 即 $\text{Li-R} < \text{Na-R} < \text{K-R} < \text{Rb-R} < \text{Cs-R}$; $\text{Be-R} < \text{Mg-R} < \text{Ca-R}$ 等。副族的金属有机化合物的活性顺序则相反, 即活性随原子序增加而降低, 例如 $\text{Cu-R} > \text{Ag-R} > \text{Au-R}$; $\text{Zn-R} > \text{Cd-R} > \text{Hg-R}$ 。主族中活性最小的金属有机化合物较副族中活性最大的金属有机化合物活性强, 即 $\text{Li-R} > \text{Cu-R}$; $\text{Be-R} > \text{Zn-R}$; $\text{Mg-R} \gg \text{Zn-R}$ 。在同一个周期中, $\text{Li-R} > \text{Be-R} > \text{B-R}$; $\text{Na-R} > \text{Mg-R} > \text{Al-R}$ 。这个规律与金属原子与碳原子间共价键的离子化率是一致的。即 C—K 61%, C—Na 47%, C—Li 43%, C—Ca 43%, C—Mg 35%, C—Zn 18%, C—Cd 15%, C—Hg 9%, C—Al 22%, C—Si 12%, C—Sb 12%。

从这一规律出发就不难看出下列事实: (1) 有机钠反应性能强, 在制备时就起 Wurtz 反应, 它们不能在乙醚中处理, 极弱的活泼氢亦将被取代。这种特性可用来说明戊基钠, 用二氧化碳处理时除生成预期的正己酸外, 还生成正丁基丙二酸的原因。(2) 有机

镁和有机锂的活性均小于有机钠，可以说是有机合成中活性最适宜的两种金属有机物。它们均能与羰基加成。有机锂比有机镁还活泼些，故其制备须在低温进行。(3) 有机锌的活性远逊于有机镁，它不能与酯反应，因此，成为 Reformatsky 反应的基础，并且有机锌如二乙基锌还可在适当的条件下与酰卤作用制备酮。(4) 有机镉的活性又比有机锌弱，显然从酰卤制备酮，用有机镉又较有机锌为优越。

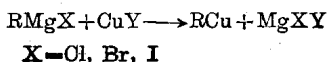
从有机镁衍变而为有机锂的研究看来是件顺水推舟的事。1928 年 Schlenk 等发现乙基锂与茛作用，形成茛基锂。不久 Ziegler (1931) 也发现 2-吡可琳与甲基锂作用，吡啶邻位上的甲基被锂化并放出甲烷，二苯并四氢呋喃在乙醚中与正丁基锂作用，也可锂化。

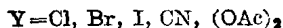


Wittig (1938), Gilman (1939) 独立地发表了碳-卤键的化合物与正丁基锂作用，形成碳-锂键化合物。于是有机锂化合物的研究，逐渐增多，应用也逐渐推广，成为合成化学家常用的试剂。

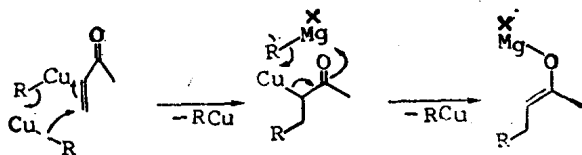
5. 从有机铜催化反应衍变为有机铜计量反应的经过

有机铜试剂的发现，是从格氏试剂中加入催化量铜盐使得 α, β -不饱和酮进行 1,4-加成而衍变来的。虽然早在 1936 年有机铜就被 Gilman 制得，但未得广泛应用。M. S. Kharasch (1941), A. J. Birch 和 R. Robinson (1943) 先后观察到 α, β -不饱和羰基化合物与格氏试剂在催化量的铜盐存在下反应，可进行 1,4 加成。以后也有人想到这反应是经过 $\text{Cu}-\text{R}$ 而后形成碳碳键的。这样，经过了二十多年，才由 H. O. House (1966) 提出实验证据，证明这种催化反应实际上牵涉到有机铜试剂，而用化学量的铜试剂比催化量更为有效。后来又证明了下列反应





的机理如下:



常用的三种铜试剂为: $\text{R}-\text{Cu}$, LigCuR , R_2CuLi . 其中 Lig 是配体, Kharasch(1941)所用的配位铜试剂是可溶于乙醚的 $\text{Cu}-\text{I}-(n-\text{Bu}_3\text{P})$, 第三种铜锂试剂即 R_2CuLi 最常用. 虽然甲基铜化锂早在 1952 年便被 Gilman 制得过.

此外, 过去一向被看作是应用铜催化剂的反应 Sandmeyer, Gattermann, Ullmann 反应, 实质上都是通过有机铜中间体的反应.

6. 从小橡籽到高大的橡树——由硼烷到有机硼烷

硼居于周期表中的左方, 在一百多年前便有人注意到它的氢化物的研究(F. Jones和R. L. Taylor, 1881). 硼氢化学的先驱 A. Stork 在本世纪初开始做了三十多年这方面的研究, 著有“硼和硅氢化物”的专著. 事有凑巧, 当 H. C. Brown 在美国芝加哥大学获得学士学位后, 他的未婚妻送他这本专著作为贺礼, 他阅读以后, 引起了兴趣, 因而决定了他迄今半个世纪的行程. Brown 于 1936 年随 H. I. Schlesinger 研究硼氢化合物, 继而又随 Schlesinger 制备 $\text{U}(\text{BH}_4)_4$. 几经周折, 找到从 NaH 制备 NaBH_4 的方法. 他们发现 NaBH_4 和 LiAlH_4 是良好的有机官能团还原剂. 于是 Brown 又研究了不少金属硼氢化合物和金属铝氢化合物如 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, $\text{LiAlH}(\text{OMe})_3$ 等等, 观察它们的还原官能团能力的差异.

必然性往往寓于偶然性中, 当 Brown 的同事 Subba Rau 在二甲氧基乙醚中测定了 AlCl_3 催化 NaBH_4 的还原时, 观察并证实了硼氢试剂可加成到油酸酯的碳-碳双键上. 他们很快又证实了加