

叶立德化学

YLIDE CHEMISTRY

黄文芳 编著



华中师范大学出版社

叶立德化学

YLIDE CHEMISTRY

黄文芳 编著

华中师范大学出版社

(鄂)新登字 11 号

叶立德化学
YLIDE CHEMISTRY

©黄文芳 编著

*

华中师范大学出版社出版发行

(武昌桂子山)

新华书店湖北发行所经销

京山县印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 19 字数 470 千字

1993 年 8 月第 1 版 1997 年 1 月第 2 次印刷

ISBN 7-5622-1133-7/O·96

印数:平:1001—2000 定价:22.00 元

本书如有印装质量问题可向承印厂调换

内 容 简 介

本书共分五章，系统介绍磷、砷、硫、氮等叶立德的基本理论与最新进展，包括叶立德的合成与化学反应、结构与物理性质、反应机理与立体化学以及在有机合成中的应用。每章末都附有文献以供读者参考。本书可作为高等学校有机化学专业高年级学生或研究生课程的教学参考书或教材，亦可供有关科研工作者参考。

序

五十年代初，维悌希 (Wittig) 反应的问世激起了有机化学和有机磷化学工作者的极大兴趣，同时也促进了“叶立德化学”的迅速发展。主要表现在各种新型叶立德的相继出现，和许多叶立德新反应、反应机理及有关的立体化学得以进一步阐明，特别令人注目的是各类叶立德在有机合成中已被广泛应用。

但是，上述研究及其进展至今仍仅局限于发表的论文和有机化学及有机磷化学著作的个别章节的简单介绍中。为了适应当前高等学校教学和科研工作的需要，黄文芳教授撰写了这一本“叶立德化学”。

该书比较全面系统地介绍了各类重要叶立德的合成与反应、性质与结构、反应机理与立体化学以及在有机合成中的应用。该书文献收集较为齐全 (到 1992 年)；它不仅反映了该领域的最新进展，并且还结合了作者在叶立德化学，尤其是在维悌希反应中的研究成果。是目前国内第一本系统介绍叶立德化学的专著。

该书可作为高等学校有机化学专业高年级学生、研究生、教师以及有关科研工作者的参考书或教材。我相信，该书的出版对于叶立德化学研究的深入及其在有机

合成化学领域中更广泛的应用必将起促进作用。

陳茹玉

1993年6月

前 言

近几十年来各种有机活性中间体的发现不仅促进了有机合成方法的发展,同时也对物理有机化学的进展起着极大的推动作用。

自 1953 年维悌希 (Wittig) 反应问世以来,重要活性中间体叶立德的研究得到了突飞猛进的发展,各种类型的叶立德相继出现,它们的结构和反应机理日益为人们所认识和阐明,其特异的反应性能在有机合成中得到了广泛应用。

但遗憾的是,有关叶立德的研究工作都是分散在发表的论文中,由于篇幅或教学时数所限,有机化学、磷有机化学或有机活性中间体等著作只能对叶立德作简要介绍。A. W. Johnson 著的“Ylid Chemistry”一书于 1966 年出版,近二十多年来叶立德化学的进展,已远远超过该书的内容。鉴于此,本书专题系统全面介绍各重要叶立德的合成与化学反应、结构与物理性质、立体化学与反应机理,以及在有机合成中的应用,旨在为高等学校有机化学专业的本科生、研究生、教师以及有关科研工作者提供一本教学用书和参考书。

本书是作者收集整理了近三十多年来有关叶立德化学的文献资料并结合作者多年来在维悌希反应方面的研究成果而写成的。全书共分五章,第一章腈叶立德,第二章维悌希反应,第三章酮叶立德,第四章硫叶立德,第五章其它叶立德。尤其在前两章中较为深入地讨论了腈叶立德的历史发展、合成方法、化学反应及机理、波谱特征与结构以及在天然产物合成中的应用,此外还客观地介绍了某些有分歧的观点。

在撰写过程中得到了校所领导及化学界前辈的大力支持和关

怀。化学学部委员、南开大学陈茹玉教授在百忙之中抽空审阅了本书全部初稿并为本书作序；化学学部委员、中国科学院上海有机化学研究所黄耀曾教授审阅了本书大纲和部分初稿，提出了指导性意见，并为本书内容提供了宝贵的文献资料，在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中不足之处在所难免，敬请读者提出批评指正和建议。

黄文芳

1993年7月

目 录

序.....	1
前言.....	1
概述.....	1
第一章 麟叶立德.....	3
第一节 麟叶立德的历史.....	3
第二节 麟叶立德的结构、物理性质和波谱特征.....	5
一、磷碳双键的形成.....	5
二、磷碳原子的几何构型.....	14
第三节 麟叶立德的合成.....	23
一、盐法.....	23
二、烯类、炔类与麟的加成.....	38
三、叶立德交换反应.....	43
四、由乙烯基磷盐制备.....	50
五、其它方法.....	53
第四节 麟叶立德的化学性质.....	56
一、水解.....	56
二、与含卤素化合物的反应.....	61
三、与含多键化合物的反应.....	78
四、与环系化合物的反应.....	92
五、其它.....	98
第五节 累积二烯型与丙二烯型麟叶立德.....	112
一、合成方法.....	113
二、结构.....	114

三、亲核取代	116
四、[2+2] 环加成	129
五、1, 3-偶极环加成	143
六、[4+2] 环加成	145
参考文献	147
第二章 维悌希 (Wittig) 反应	162
第一节 Wittig 反应的几个重要组成部分	163
一、磷叶立德	163
二、碱	163
三、反应介质	168
第二节 Wittig 反应的立体化学	168
一、稳定的叶立德在 Wittig 反应中的立体化学	169
二、活泼的叶立德在 Wittig 反应中的立体化学	173
三、半稳定的叶立德在 Wittig 反应中的立体化学	179
第三节 Wittig 反应的机理	197
一、Wittig 反应的中间体	198
二、Wittig 反应的机理	204
第四节 改进的 Wittig 反应	232
一、PO 试剂的制备	234
二、烯化反应	236
三、立体化学	239
第五节 相转移催化 Wittig 反应	242
一、相转移催化 Wittig 反应的立体化学	242
二、相转移催化 Wittig-Horner 反应	249
第六节 Wittig 反应在天然产物合成中的应用	253
一、长链不饱和脂肪酸	253
二、前列腺素	259
三、香料物质	261
四、昆虫信息素	264

五、类胡萝卜素	275
参考文献	281
第三章 肿叶立德	294
第一节 肿叶立德的制备	294
一、盐法	294
二、由叔肿二卤化物以及氧化叔肿制备	296
三、由叔肿制备	298
四、由其它的叶立德制备	299
五、含氟酰基肿叶立德的制备	302
第二节 肿叶立德的结构与波谱特征	304
一、肿叶立德的极性	304
二、波谱特征	305
三、结构	308
第三节 肿叶立德的稳定性	312
一、热分解	312
二、水解	313
第四节 肿叶立德的化学性质	314
一、碱性	314
二、与羰基化合物的反应	315
三、其它	337
第五节 砷氮烯	344
一、制备方法	344
二、性质	345
参考文献	346
第四章 硫叶立德	352
第一节 镓盐的合成	353
一、硫醚的烃化	353
二、有机镓化合物与烷氧镓盐加成	355
三、二苯基镓盐的制备	356

四、氧化铍盐的制备	357
第二节 硫叶立德的合成	358
一、盐法	358
二、直接合成法	365
第三节 硫叶立德的稳定性与结构	368
一、稳定性	368
二、结构	369
三、常见的硫叶立德	375
第四节 硫叶立德的亲核反应	381
一、环氧化	381
二、环丙烷化	386
三、环氧化与环丙烷化	391
四、 α -消去	393
第五节 羰基加成	394
一、亚甲基硫叶立德的环氧化	395
二、亚烷基硫叶立德的环氧化	407
三、稳定的叶立德的环氧化	415
第六节 共轭加成	417
一、亚甲基氧代硫叶立德的环丙烷化	418
二、亚烷基硫叶立德的环丙烷化	431
三、稳定的硫叶立德的环丙烷化	436
第七节 重排	441
一、3, 2 重排	441
二、Sommelet-Hauser 重排	450
三、其它重排	452
第八节 其它反应	456
参考文献	457
第五章 其它叶立德	469
第一节 氮叶立德	469

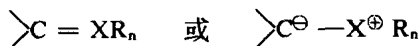
一、铵叶立德	170
二、吡啶鎓叶立德	174
三、氮亚胺与重氮化合物	178
四、氮叶立德在重排、降解中的作用	183
第二节 锑、铋叶立德	188
一、锑叶立德	188
二、铋叶立德	195
第三节 硒、碲叶立德	197
一、硒叶立德	197
二、碲叶立德	198
第四节 碘叶立德及其它元素的 Wittig 型反应	502
一、碘叶立德	502
二、其它元素的 Wittig 型反应	503
参考文献	505
附录	510
常用略语	594

概 述

叶立德 (Ylide)、或称内鎓盐, 是指含有结构为 $\overset{\oplus}{X}-\overset{\ominus}{C}<$ 的一类化合物。杂原子 X, 可以是 N、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te 等, 其中以磷叶立德研究得最多, 其它如硫叶立德与硒叶立德也有较为广泛的研究, 尤其近年来发展很快。

早在 1894 年 Michaelis 和 Gimborn^[1] 就制得了第一个叶立德 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$, 但是叶立德化学的深入研究和广泛的应用于有机合成还是在这 60 年以后即 1953 年才开始的, Wittig 和 Geissler^[2] 用 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 与二苯酮反应生成 1,1-二苯乙烯的事实标志着 Wittig 反应的诞生。自此以后, 叶立德化学才真正成为被人们所重视的一个领域。

许多物理和化学的实验数据都表明叶立德中碳原子和杂原子之间的键带有双键的性质, 它的结构可以用下列式子表示:



该键的实质是 α -碳上的 p 轨道与杂原子的 d 轨道产生的 ($d-p$) π 键。Doering^[3] 等人曾定量地研究不同种类的叶立德的氧负离子催化的氢氧交换的反应速度, 见表 1-1。

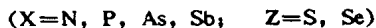
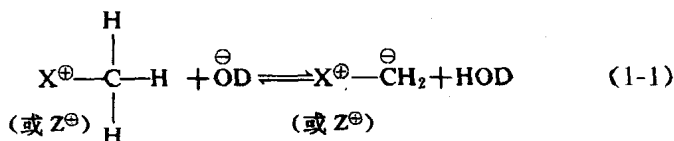


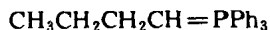
表 1-1 $\text{Me}_4\text{X}^\oplus$ 和 $\text{Me}_4\text{Z}^\ominus$ 质子交换的相对速率

X 或 Z	N	P	As	Sb	S	Se
$k(\times 10^{10})$	1.8	4.3×10^6	2.5×10^5	2.4×10^4	3.6×10^7	8.1×10^5

从上述数据发现凡有 d 轨道的镅盐, α -氢都容易离去, 其 d 轨道能分散 α -碳的负电荷使 $\text{X}^\oplus\text{—CH}_2^\ominus$ 能稳定的生成。此外, 从表中看出镅盐的交换速率最快, 说明其 d 轨道分散负电荷的能力较强, 因而生成的叶立德就更稳定。由于磷、砷、锑与碳的共价键键长逐渐增加, d 轨道参与分散负电荷的能力逐渐降低, 故其叶立德的稳定性就依次减小。氮没有上述稳定作用, 因而除个别情况外, 氮叶立德很难制得, 即使制成, 也很不稳定。

叶立德能有效地提供在有机合成中常常需要的亲核中心, 即亲核碳原子。由于 P、S、As 等杂原子的 $3d$ 轨道能稳定相邻的碳负离子, 并且这些杂原子的电负性都较碳低, 它们和电负性较大的氧、卤素结合时, 键能较大, 而与电负性较小的碳元素结合时键能较小; 因而, 碳-磷、碳-硫、碳-砷等键容易被氧-磷、氧-硫、氧-砷键所取代, 这就是叶立德在有机合成中应用很广的重要理论依据。各类叶立德不仅在合成有机化学中占有很重要地位, 在理论上也提出了许多有意义的课题。

叶立德的命名: 文献上曾有过不同的命名方法, 例如: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 就有三个不同的名称, triphenylphosphoniummethyllide 三苯磷甲基叶立德; triphenylphosphinemethylene 亚甲基三苯磷; methylene-triphenyl phosphorane 亚甲基三苯磷 (烷)。近年来, 文献上多采用最后一种方法, 即把磷叶立德看作正磷 PH_5 的衍生物来命名^[4,31], 例如下式可命名为丙基亚甲基三苯基磷 (烷)。



此处, 要特别注意别与五配位磷的磷烷混淆。

砷叶立德的命名亦可按此原则, 如 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{AsPh}_3$ 可命名为亚乙基三苯基砷 (烷), 其它依次类推。

第一章 磷叶立德

磷叶立德是一个广义词，由于含 C—P 键，宜写作磷叶立德，又由于它们大多是从季磷盐衍生而来，故也常写作磷叶立德 (phosphonium ylide)，其通式为 $X_3P^{\oplus}-C^{\ominus}<$ (或 $X_3P=C<$)，其中 X 为含碳的基团，即分子中有四个 C—P 键，这是本章讨论的内容。另

有一类含磷碳负离子，如氧化磷碳负离子 $R_2P(=O)-CH_2^{\ominus}$ ，磷酸酯碳负离子 $(RO)_2P(=O)-CH_2^{\ominus}$ 等，由于它们的性质与磷叶立德类似，往往也被称之为磷叶立德，将在第二章讨论。

第一节 磷叶立德的历史

1894 年，Michaelis 与 Gimborn 将季磷盐，氯代三苯基乙氧羰基甲基磷 ($Ph_3P^{\oplus}CH_2COOC_2H_5Cl^{\ominus}$)，与冷的氢氧化钾水溶液反应，制得了第一个磷叶立德，但是当时对叶立德的化学毫无所知，他们制得的叶立德的结构直到 1961 年才被 Aksnes^[5]所证实。1899 年 Michaelis 与 Kohler^[6]制得的两个磷内鎗盐， $Ph_3P=CH-CO-R$ ($R=CH_3, Ph$) 也是到 1957 年才被 (Ramirez 与 Dershowtz) 证实其结构的^[7]。很明显，Michaelis 之所以能制得叶立德，是因为他偶然地选择了恰当的季磷盐作原料以致使生成的叶立德能够被分离出来。

1919 年 Staudinger^[8]将化合物 (1) 的热解产物分别与二苯基

