

胡跃飞 主编

现代有机合成试剂 **5**

金属盐和有机金属试剂



化学工业出版社

胡跃飞 主编

现代有机合成试剂⑤

金属盐和有机金属试剂



化学工业出版社

·北京·



本书筛选并总结了常用的金属盐及有机金属试剂，分别介绍了每一种试剂的理化性质、制备方法和试剂使用中应注意的事项，重点讨论了试剂在有机合成中的应用。每种试剂给出了相应的应用实例及参考文献，方便读者学习、了解并对比这类试剂的性质与功能。

图书在版编目（CIP）数据

现代有机合成试剂. 5 金属盐和有机金属试剂/
胡跃飞主编. —北京：化学工业出版社，2011 7
ISBN 978-7-122-11099-2

I. 现… II. 胡… III. ①有机合成-有机试剂
②有机金属化合物-有机试剂③金属盐-无机试剂
IV. O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2011）第 071078 号

责任编辑：李晓红
责任校对：宋 玮

装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司
880mm×1230mm 1/32 印张 9¼ 字数 287 千字
2011 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

经各位编者和作者的不懈努力,《现代有机合成试剂——性质、制备和反应》第二卷在今年伊始就已经出版发行。和第一卷一起统计,总共有730个重要而常用的有机合成试剂在性质、制备和反应方面得到综述,并提供了7696条重要而新颖的参考文献。现在,这两本专著已经成为许多从事有机化学教学和科研的学者日常重要的参考书和工具书。

但是,许多大学生和研究生对这两本专著比较集中地提出了两条意见:在出版形式上,精装本因篇幅太大而不方便携带;在编辑格式上,试剂前后之间缺乏关联而不利于比较和选择。为此,他们提出了出版适合大学生和研究生学习和使用的“学生版本”的建议。

经过对众多建议进行归纳和讨论,我们感觉到对所综述的试剂按照功能进行分类编辑最有可能符合“学生版本”的需求。所以,我们根据现有试剂的功能将它们分类和编辑成为六个单行本:《氧化反应试剂》、《还原反应试剂》、《保护基和酸碱试剂》、《配体和手性辅助试剂》、《金属盐和有机金属试剂》和《配位金属试剂》。将具有类似功能的试剂集中编辑,可以使读者快捷地纵览和了解同类试剂的发展现状和水平。而最重要的是可以方便地将具有类似功能的试剂的性质、制备和反应进行全方位的比较,有利于通过对试剂的选择而有效实现有机合成研究中的化学、区域和立体选择性。

根据各个试剂在有机合成中的功能,原著中的试剂还有一百多种没有被编入到上述六个单行本中。但是,也有几种试剂因具有多重功能而

同时出现在两个单行本中。由于单行本的制作实际上是对精装本第一卷和第二卷的一次再编辑过程,因此我们趁此机会对原著中出现的文字和结构式错误进行了系统的更正。

我们衷心地期望新编辑的《现代有机合成试剂》单行本能够对大学生和研究生的有机化学学习和研究有所帮助。事实上,该工作也是我们在大学生和研究生教育方面的一种有益的探索。该工作是在“北京市有机化学重点学科”建设项目经费(XK100030514)的支持下立项和完成的,编者在此表示衷心感谢。

编者

清华大学,清华园

2011年4月18日

目 录

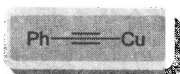
| | |
|---------------|----|
| 苯乙炔基铜 | 1 |
| 苜基锂 | 3 |
| 苜基氯化镁 | 5 |
| 醋酸钡 | 7 |
| 醋酸二锂盐 | 11 |
| 醋酸汞 | 13 |
| 醋酸镍 | 16 |
| 醋酸铅 | 18 |
| 醋酸铜 | 20 |
| 醋酸亚铜 | 23 |
| 碘化钠 | 27 |
| 碘化钆(II) | 29 |
| 碘化锌 | 31 |
| 碘化亚铜 | 33 |
| 叠氮化钠 | 37 |
| <i>n</i> -丁基锂 | 39 |
| <i>s</i> -丁基锂 | 44 |
| 3-丁烯基溴化镁 | 47 |
| 二甲基铜锂 | 50 |
| 1,3-二锂丙炔 | 54 |
| 1,5-二锂戊烷 | 56 |
| 二氯二甲基钛 | 58 |
| 二乙基锌 | 59 |
| 氟化钾 | 61 |

| | |
|-----------------|-----|
| 氟化钾-硅藻土····· | 63 |
| 甲基锂····· | 65 |
| 甲基三氯化钛····· | 67 |
| 甲氧基镁碳酸甲酯····· | 70 |
| 硫氰酸钠····· | 72 |
| 硫酸铜····· | 75 |
| 硫酸亚铁····· | 78 |
| 氯化钴····· | 81 |
| 氯化锂····· | 84 |
| 氯化镍····· | 86 |
| 氯化铜····· | 89 |
| 氯化锌····· | 93 |
| 氯化锌乙醚复合物····· | 96 |
| 氯化亚铁····· | 99 |
| 氰化钾····· | 102 |
| 氰化锂····· | 104 |
| 氰化钠····· | 106 |
| 氰化亚铜····· | 108 |
| 炔丙基溴化镁····· | 110 |
| 三丁基叠氮化锡····· | 112 |
| 三丁基锡锂····· | 115 |
| 三丁基乙炔基锡····· | 117 |
| 三氟化钴····· | 119 |
| 三氟化锰····· | 121 |
| 三氟甲磺酸三丁基锡酯····· | 124 |
| 三氟甲磺酸亚铜····· | 126 |
| 三氟甲基磺酸铜····· | 130 |
| 三氟甲磺酸铟····· | 133 |
| 三氟甲磺酸银····· | 137 |
| 三氟乙酸钡····· | 140 |
| 三氟乙酸汞····· | 144 |

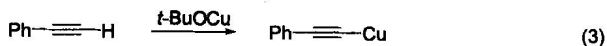
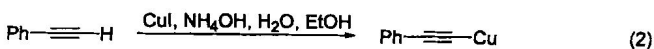
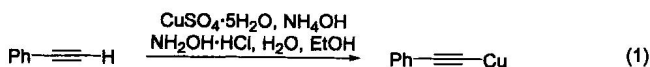
| | |
|-------------|-----|
| 三氟乙酸银 | 146 |
| 2,4,6-三甲基苯锂 | 149 |
| 三甲基叠氮化锡 | 151 |
| 三氯化铋 | 153 |
| 三氯化铊 | 156 |
| 三氯化镓 | 158 |
| 三氯化金 | 161 |
| 三氯化铯 | 164 |
| 三氯化钿 | 165 |
| 三氯化铝 | 168 |
| 三氯化钛 | 172 |
| 三氯化铁 | 174 |
| 三氯化铟 | 177 |
| 三溴化铟 | 180 |
| 三乙酸锰 (III) | 183 |
| 三异丙氧基甲基钛 | 185 |
| 叔丁醇钾 | 187 |
| 叔丁基锂 | 191 |
| 四氟硼酸银 | 193 |
| 四氯化钛 | 196 |
| 四氯化钛-锌 | 199 |
| 四氯化铀 | 202 |
| 四烯丙基锡 | 204 |
| 四乙酸二铯 (II) | 206 |
| 四乙酸铅 | 208 |
| 四乙烯基锡 | 211 |
| 碳酸铯 | 213 |
| 碳酸银-C 盐 | 215 |
| 五氯化铋 | 218 |
| 烯丙基锂 | 219 |
| 烯丙基三丁基锡烷 | 222 |

| | |
|-------------------|-----|
| 烯丙基溴化镁····· | 224 |
| 硒化钠····· | 227 |
| 硒氢化钠····· | 229 |
| 硝酸银····· | 231 |
| 溴化锂····· | 235 |
| 溴化镁乙醚配合物····· | 237 |
| 溴化镍····· | 240 |
| 溴化铜····· | 243 |
| 溴化锌基乙酸乙酯····· | 246 |
| 溴化亚铜····· | 248 |
| 亚硝酸钠····· | 251 |
| 氧化亚铜····· | 253 |
| 氧氯化锆/八水合氧氯化锆····· | 256 |
| 一碘化铟····· | 259 |
| 乙基碘化锌····· | 263 |
| 乙基锂····· | 264 |
| 乙基溴化镁····· | 267 |
| 乙基溴化镁-碘化亚铜····· | 269 |
| 乙炔基锂····· | 271 |
| 乙炔基溴化镁····· | 274 |
| 乙烯基三丁基锡····· | 276 |
| 乙烯基溴化镁····· | 278 |

苯乙炔基铜

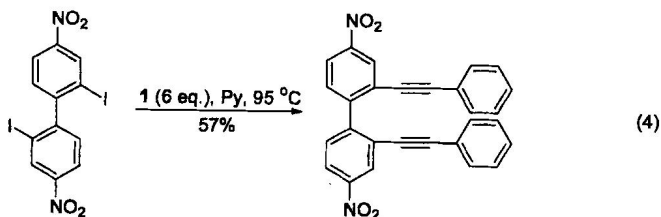


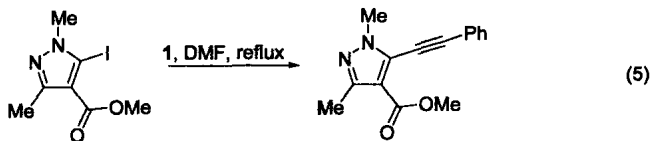
【英文名称】 Phenylethynylcopper(I) 【分子式】 C_8H_5Cu
 【分子量】 164.68 【CA 登录号】 13146-23-1 【物理性质】 亮黄色固体, mp 229 °C^[1]。可溶解在吡啶、四氢呋喃、乙醚、乙腈、环己烷、1,4-二氧六环等溶剂中, 不溶于水。【制备和商品】 国际大型试剂公司有销售。也可以使用下列三种方法(式 1~式 3)^[2-4]来制备。【注意事项】 所有的炔基铜(I) 试剂都具有爆炸的可能性, 反应须在通风柜中进行。



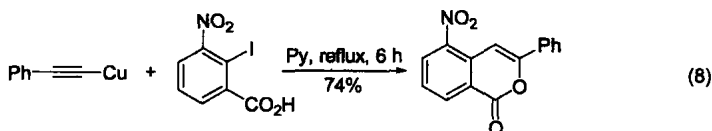
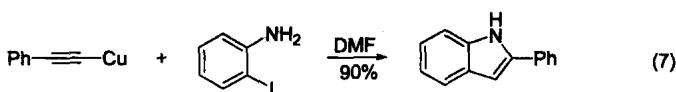
苯乙炔基铜 (1) 被广泛用作偶联试剂。它可以和芳基碘和芳基溴等卤代物发生偶联反应, 向分子中引入苯乙炔基团。也可以和酰氯反应得到苯乙炔铜产物。

苯乙炔基铜可以与芳基碘和芳基溴发生偶联反应, 得到不对称炔烃(式 4 和式 5)^[5,6]。

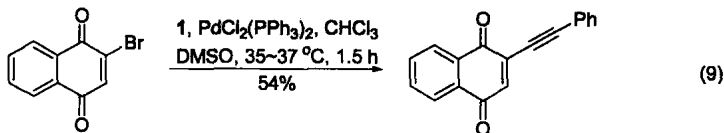




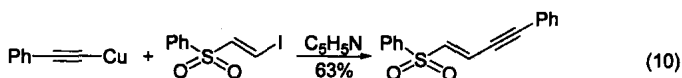
如果反应所生成炔基的邻位含有氨基或者羟基，该化合物在加热的条件下就可以生成 2-苯基苯并呋喃或吲哚 (式 6 和式 7)^[7,8]。这步成环反应一般都在回流的 DMF 或者吡啶中进行。卤原子邻位含有羧基的芳烃和苯乙炔基铜也可以发生偶联-加成反应，得到相应的内酯产物 (式 8)^[9]。



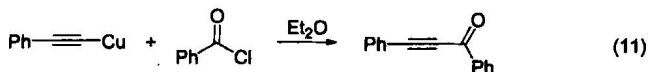
苯乙炔基铜还可以与萘醌类卤代物发生偶联反应，生成苯乙炔基取代的萘醌类化合物。该类反应需用金属钯类的催化剂来促进反应的顺利发生 (式 9)^[10]。



苯乙炔基铜也可以和卤代烯烃发生偶联反应，生成烯炔化合物 (式 10)^[11]。在反应过程中，烯烃的立体化学可以得到保留。



苯乙炔基铜还可以与酰卤发生反应,生成相应的炔酮。这一反应可以用于炔酮类化合物的合成中(式 11)^[12,13]。活泼的硒类化合物也能和苯乙炔基铜发生类似的反应,得到相应的苯乙炔酮产物(式 12)^[14]。

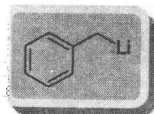


参 考 文 献

1. Okamoto, Y.; Kundu, S. K. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 2677.
2. Castro, C. E.; Gaughan, E. J.; Owsley, D. C. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4071.
3. Stephens, R. D.; Castro, C. E. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313.
4. Tsuda, T.; Hashimoto, T.; Saegusa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 658.
5. Lee, C.; Leung, M.; Lee, G.; Liu, Y.; Peng, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8417.
6. Vasilevsky, S. F.; Mshvidobadze, E. V.; Mamatyuk, V. I.; Romanenkoc, G. V.; Elguerod, J. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4457.
7. Theophil, E.; Volker, S. *Synthesis* **1989**, 372.
8. Castro, C. E.; Gaughan, E. J.; Owsley, D. C. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4071.
9. Woon, E. C. Y.; Dharni, A.; Mahon, M. F.; Threadgill, M. D. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4829.
10. Romanov, V. S.; Ivanchikova, I. D.; Moroz, A. A.; Shvartsberg, M. S. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 1686.
11. Lipshutz, B. H.; Sengupta, S. *Org. React.* **1992**, *41*, 135.
12. Normant, J. F.; Bourgain, M. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 2659.
13. Ito, H.; Arimoto, K.; Sensui, I.; Hosomi, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3977.
14. Qian, H.; Shao, L.-X.; Huang, X. *Synlett* **2001**, 1571.

[余小春, 温州大学化学系 (WXY)]

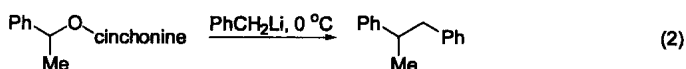
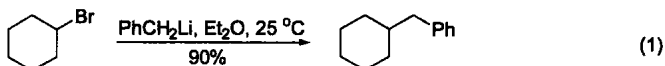
苺 基 锂



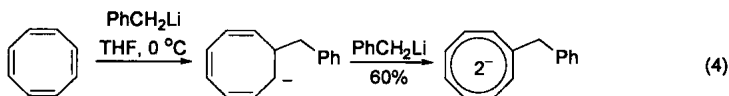
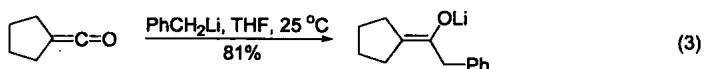
【英文名称】 Benzyl lithium 【分子式】 CH_2LiPh 【分子量】 98.07 【CA 登录号】 766-04-1 【物理性质】 一般以不同溶剂的溶液形式存在和使用。【制备和商品】 须原位制备使用。可以用苺基乙基醚与金属锂在 THF/乙醚中反应制备,但从甲苯的直

接金属化反应可以制备纯度较高的样品。也可由有机锡化合物或苄基硒化物与丁基锂通过金属置换反应制备。【注意事项】具有高度吸湿性，制备或转移过程必须在惰性气体氛围下进行。

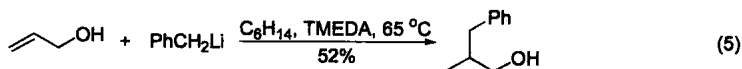
作为共振稳定的锂试剂，苄基锂具有很强的亲核活性。与烷基锂试剂相比较，该试剂具有更弱的碱性。因此，它很容易发生碳原子上的亲核取代反应^[1]，例如：与卤代烷发生取代卤素的反应(式 1)^[2]。磷上的取代反应也有报道，例如：光学活性醇金鸡纳宁可以从磷上被苄基锂取代，用于制备具有相反构象的光学活性磷化合物(式 2)^[3]。在该反应中，使用立体阻更大的苄基衍生物可以获得更好的区域选择性。

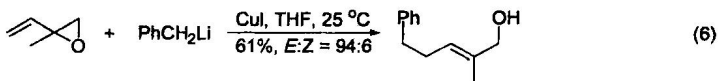


除了对普通醛、酮化合物的加成反应外，苄基锂试剂还能与乙烯酮发生加成反应，特异性地生成烯醇式结构产物(式 3)^[4]，进而参与羟醛缩合反应。苄基锂试剂还可以在环辛四烯的双键上加成，并同时作为碱生成苄基取代的环辛四烯二阴离子(式 4)^[5]。



苄基锂试剂对乙烯基底物的加成反应取决于底物双键上的取代基。通常，苄基加成到丙烯醇双键取代基较多的碳原子上(式 5)^[6]。在铜盐存在下，也可以加成到环氧乙烯双键取代基较少的碳原子上(式 6)^[7]。





在其它金属存在下，苄基锂试剂可以发生金属交换反应。该反应可以用于制备其它金属的苄基化试剂，例如：与一价铜盐反应生成双苄基铜锂试剂^[7]，与镍盐反应生成苄基镍试剂^[8]。

参 考 文 献

1. Kambe, N.; Sonoda, N. *Kagaku to Kogyo* **1992**, *66*, 38.
2. Korte, W. D.; Cripe, K.; Cooke, R. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1168.
3. Chodkiewicz, W.; Jore, D.; Wodzki, W. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1069.
4. Haner, R.; Laube, T.; Seebach, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5396.
5. Miller, J. T.; DeKock, C. W.; Brault, M. A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3508.
6. Crandall, J. K.; Clark, A. C. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4236.
7. Araki, S.; Butsugan, Y. *Chem. Lett.* **1980**, *2*, 185.
8. Negishi, E. I.; Bagheri, V.; Chatterjee, S.; Luo, F. T.; Miller, J. A.; Stoll, A. T. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5181.

[席婵娟，清华大学化学系 (XCJ)]

苄基氯化镁

PhCH₂MgCl

【英文名称】 Benzylmagnesium Chloride 【分子式】 C₇H₇ClMg

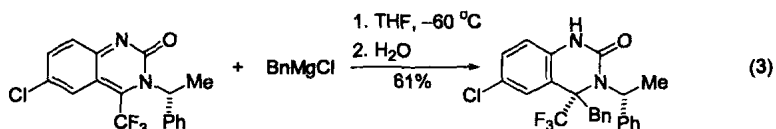
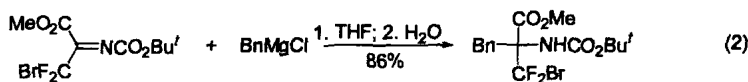
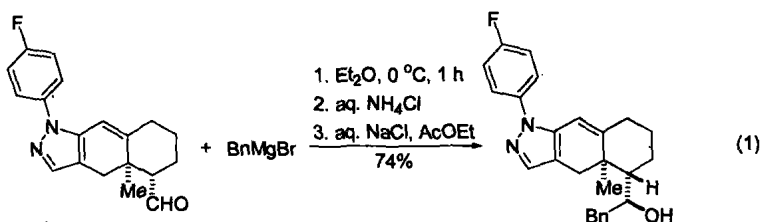
【分子量】 150.89 【CA 登录号】 6921-34-2 【物理性质】

一般以不同溶剂的溶液形式存在和使用。【制备和商品】 国际大型试剂公司有销售，也可以通过氯化苄与镁在无水乙醚中直接反应制备^[1]。【注意事项】 具有强烈的吸湿性，制备或转移过程必须在惰性气体氛围下进行。

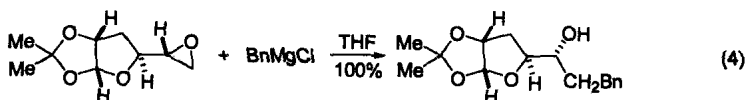
苄基氯化镁常用于对不饱和和官能团的加成反应，也可作为有机反应中的强碱或路易斯酸。

对不饱和和官能团的加成 苄基氯化镁常作为有机合成中的亲核加成试剂，用于羰基^[2-5]、碳氮不饱和键^[6,7]以及其它不饱和和官能团的加成反应^[8]。反应完成后，在酸的作用下得到羟基或氨基等还原产物。例如：对羰基化

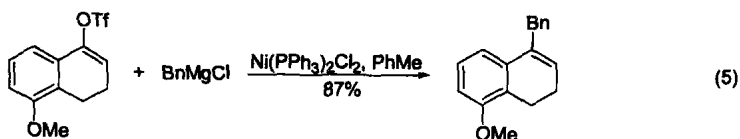
合物的加成 (式 1)^[2]、碳氮双键的还原 (式 2)^[6]、对碳-碳双键的加成反应 (式 3)^[8]。



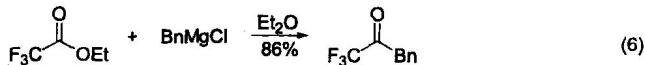
开环加成反应 苄基氯化镁可以与环氧化物发生开环加成反应，得到醇类化合物 (式 4)^[9]。



与磺酸酯的反应 在催化剂的作用下，苄基氯化镁可与磺酸酯类化合物直接反应生成碳-碳键 (式 5)^[10]。



苄基氯化镁还可与酯类等化合物反应生成酮，该反应类似于取代反应 (式 6)^[11]。



参 考 文 献

1. Miller, B.; McLaughlin, M. P.; Marhevka, V. C. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 710.
2. Ali, A.; Thompson, C. F.; Balkovec, J. M.; Graham, D. W.; Hammond, M. L.; Quraishi, N.; Tata, J. R.; Einstein, M.; Ge, L.; Harris, G.; Kelly, T. M.; Mazur, P.; Pandit, S.; Santoro, J.; Sitlani, A.; Wang, C.; Williamson, J.; Miller, D. K.; Thompson, C. M.; Zaller, D. M.; Forrest, M. J.; Carballo-Jane, E.; Luell, S. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2441.
3. Breit, B.; Heckmann, G.; Zahn, S. K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 425.
4. Marson, C. M.; Campbell, J.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1122.
5. Moelm, D.; Floerke, U.; Risch, N. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2185.
6. Osipov, S. N.; Golubev, A. S.; Sewald, N.; Michel, T.; Kolomiets, A. F.; Fokin, A. V.; Burger, K. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7521.
7. Davis, B. G.; Maughan, M. A. T.; Chapman, T. M.; Villard, R.; Courtney, S. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 103.
8. Magnus, N. A.; Confalone, P. N.; Storace, L.; Patel, M.; Wood, C. C.; Davis, W. P.; Parsons, R. L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 754.
9. Johansson, P.-O.; Chen, Y.; Belfrage, A. K.; Blackman, M. J.; Kvarnstrom, I.; Jansson, K.; Vrang, L.; Hamelink, E.; Hallberg, A.; Rosenquist, A.; Samuelsson, B. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 3353.
10. Busacca, C. A.; Eriksson, M. C.; Fiaschisi, R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3101.
11. Grunewald, G. L.; Caldwell, T. M.; Li, Q.; Criscione, K. R. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 3315.

[付华, 清华大学化学系 (FH)]

醋 酸 钯

$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd}$

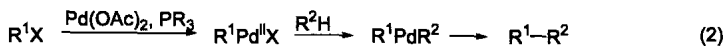
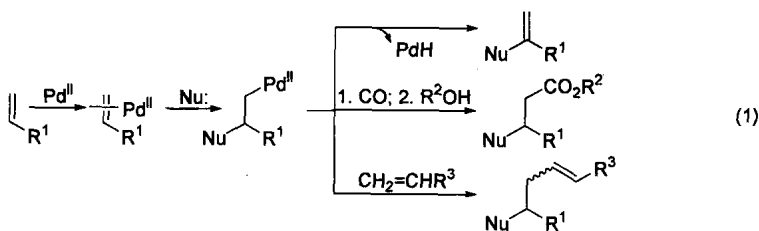
【英文名称】 Palladium(II) Acetate 【分子式】 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pd}$
 【分子量】 224.53 【CA 登录号】 3375-31-3 【物理性质】
 橙黄色晶体, mp 205 °C。溶于有机溶剂, 如氯仿、二氯甲烷、丙酮、乙腈、
 乙醚, 不溶于醇和石油醚。不溶于水和水相氯化钠、醋酸钠和硝酸钠溶液,
 在盐酸或 KI 水溶液中会发生分解。【制备和商品】 国内外试剂公司均
 有销售。【注意事项】 具有较低的毒性, 在空气中比较稳定。

醋酸钯是一个典型的在有机溶剂中可溶解的钯盐, 能够广泛地用于诱导

或催化各种类型的有机反应^[1]。它参与的反应类型大致有三种：(a) Pd(II) 通过与烯烃发生配位从而活化烯烃，进而被亲核试剂进攻的反应；(b) 活化芳烃、苄基和烯丙基的 C-H 键；(c) 作为 Pd(0) 试剂的前体。Pd(0) 试剂能通过氧化加成与不饱和基团形成 Pd(II)-芳基、Pd(II)-乙烯基、或 Pd(II)-烯丙基中间体，从而起到活化芳基、乙烯基、烯丙基氯或烯丙基醋酸酯的作用。

Pd(II) 试剂与烯烃形成的 π -配合物很容易被亲核试剂 (例如：水、醇、羧酸酯、胺和稳定的碳亲核试剂) 进攻，生成相应的 Pd-C 键 σ -配合物。这些配合物能够发生一系列非常有效的官能团转换，例如： β -H 消除得到取代烯烃、CO 插入得到羰基化合物、或烯烃插入得到官能化烯烃的反应 (式 1)^[2]。

Pd(0) 试剂与卤代烃反应的第一步是 Pd 的氧化加成反应，生成烷基卤代 Pd(II) 配合物。进而，配合物与含有活泼氢的底物发生卤素交换反应，生成双烷基化产物。最后发生还原消除反应得到 Pd(0) 和偶联产物，Pd(0) 重新进入催化循环过程 (式 2)^[3]。这是 Heck 反应和其它活化碳-卤素键反应的通用反应机理。



在钯试剂催化的许多烯烃反应中，Pd(II) 试剂完成反应后被转化成 Pd(0)。因此，在这些反应中通常需要加入氧化剂将 Pd(0) 重新氧化成 Pd(II) (式 3)^[4]。常用的氧化剂包括醋酸铜、氯化铜、叔丁基过氧化氢、氧气和苯醌等。

