

有 机 钛 化 学

I. 钛催化卤代烃还原反应的研究*

吕家琪 钱延龙

(中国科学院上海有机化学研究所)

本文报导了用多种不同的钛催化体系对卤代烃进行还原反应的结果。观察到二氯二茂钛、某些二氯二(取代茂基)钛和二茂钛甲基烯丙基配合物在异丙基溴化镁的存在下对卤代烃的还原是高效均相催化剂。在某些情况下,有机溴化物和碘化物可以在非常温和的条件下被定量地还原。我们比较了不同类型的卤代芳烃、卤代烷烃和二卤代烃的还原,对催化剂用量和反应温度的影响也进行了研究。文中讨论了反应机理,认为以 Cp_2TiH 为催化反应的活性种,先是 RX 对 Cp_2TiH 氧化加成,再发生 RH 的还原消除,然后在格氏试剂的存在下 Cp_2TiH 再生,从而构成催化循环。

关键词: 钛 卤代烃 催化 还原

近年来,用低价钛化合物进行还原反应的研究受到了人们的注意。卤代烃的还原虽然是常见的有机合成反应之一,但用均相催化体系,在温和的条件下使卤代烃高效率地选择性还原的研究报导甚少。Nelson⁽¹⁾等用 $Cp_2TiCl_2/Mg(Cp = \eta-C_5H_5)$ 体系使有机溴化物和氯化物可在 $0^\circ C$ 的条件下还原,产率为 68—89%。Brunet⁽²⁾等报导用 $Cp_2TiCl_2/t-C_5H_{11}ONa/NaH$ 体系在 $63^\circ C$ 下,以 THF 为溶剂,将 1-溴萘还原为萘,产率 70—75%。Colomer⁽³⁾等用 $Cp_2TiCl_2/i-C_3H_7MgBr$ 体系对溴化物的还原,产率达到 74—100%。但是,他们都未对钛催化卤代烃的还原反应进行深入研究。我们在前人工作的基础上,扩展研究范围,用各种钛催化体系,对不同类型的卤代烃,在不同条件下的还原反应进行了系统的比较和研究。结果表明,这一反应有可能在有机合成中获得实际应用。

实 验 部 分

所有实验均在纯化干燥的氩气或氮气下进行。反应容器带有 Schlenk 支管。各种卤代烃在反应前经脱氧干燥处理后,在氩气或氮气下保存。

催化还原反应:以 Cp_2TiCl_2/C_6H_5Br (克分子比) = 1:10 时的还原反应为例。反应瓶中加入 0.03 克(0.12 毫克分子) Cp_2TiCl_2 , 瓶内空气经氩气置换后,置于 $25^\circ C$ 的油浴中恒温数分钟。在氩气流中用针筒抽取 0.5 毫升(4.8 毫克分子)溴苯加到反应瓶中。搅拌

本文于 1985 年 5 月 27 日收到

* 本文曾在第二届全国催化学术报告会上报告,1984 年 10 月,厦门。

下加入 5 毫升 (6.25 毫克分子) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/\text{Et}_2\text{O}$ (1.25 毫克分子/毫升)。反应液立即变成棕黑色, 同时有气体放出并发热。定时用针筒取样, 取出的样品立即用空气使催化剂破坏, 待沉淀完全后, 取上层清液送气体色谱分析。还原产物的色谱峰根据质谱、核磁共振及标准样品对照而加以鉴定。

色谱条件: 上分 100 型色谱仪, 氢火焰离子化检测器。色谱柱内装填 SE—30, 不锈钢管 $4\text{mm} \times 3\text{m}$, 柱温 $70\text{—}120^\circ\text{C}$, 汽化 250°C , 检测 120°C 。

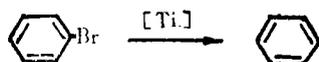
结 果 与 讨 论

1. 不同钛催化体系的比较

以溴苯为还原对象, 用不同钛的化合物在还原剂的存在下进行的反应结果列于表 1。

表 1 溴苯的钛催化还原¹⁾

Table 1 Reduction of Bromobenzene Catalyzed by Titanium Compounds



催化体系 catalytic system	反应温度 ($^\circ\text{C}$) temperature	转化率 (%) transfor. rate
$\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	22	0
$\text{TiCl}_4/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	22	7.3
$\text{CpTiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	22	66.0
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	22	98.5
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{LiAlH}_4$	22	17.7
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{KBH}_4$	22	0
$\text{Cp}_2\text{Ti} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} /i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	27	85.7
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	29	100.0
$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	29	82.7

1) 反应条件: 不加溶剂; $\text{Ti}/\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (摩尔比) = 1:20; 反应 1 小时。

2) Reaction conditions: solvent--free; $\text{Ti}/\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (mol ratio) = 1:20; reaction time for 1 hour

由表 1 可见, 在室温反应 1 小时的条件下, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 对溴苯的还原没有催化活性, $\text{TiCl}_4/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 的催化活性甚低, $\text{CpTiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 具有中等催化活性, 而 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 可使溴苯近乎定量地还原。若用 Cp_2TiCl_2 与 LiAlH_4 或 KBH_4 组成催化体系, 还原结果也不好。用二茂钛烯丙基配合物代替 Cp_2TiCl_2 , 同样具有较好的结果。在茂环上引入取代基之后, 如 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, 对催化还原没有明显的影响。不同钛催化体系的催化机制将在后面讨论。

由于 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 体系来源方便, 催化活性高, 所以, 着重研究了 this 体系对卤代烃的催化还原。

2. 不同卤代烃的催化还原

用 $Cp_2TiCl_2/i-C_3H_7MgBr$ 体系对不同卤代烃的催化还原结果见表 2。

表 2 用 $Cp_2TiCl_2/i-C_3H_7MgBr$ 体系对不同卤代烃进行催化还原¹⁾Table 2 Reduction of Different Organic Halides Catalyzed by $Cp_2TiCl_2/i-C_3H_7MgBr$ System

RX	Ti/RX	还原产物 reduct. products	转化率 transfor. rate (%)			
			10min	20min	30min	60min
C_6H_5F	1:10	C_6H_6				0
C_6H_5Cl	1:10	C_6H_6				2.7
C_6H_5Br	1:10	C_6H_6	74.9	75.1	75.9	86.3
C_6H_5I	1:10	C_6H_6	71.6	80.2	88.1	89.0
C_6H_5F	1:20	C_6H_6	0	0	0	0
C_6H_5Cl	1:20	C_6H_6	6.3	6.3	6.1	6.7
C_6H_5Br	1:20	C_6H_6	81.5	95.9	96.3	98.5
C_6H_5I	1:20	C_6H_6	100	100	100	100
$n-CH_3(CH_2)_6CH_2Br$	1:20	C_8H_{18}	100	100	100	100
 Br	1:20		38.6	56.8	69.0	91.3

1) 反应条件: 不加溶剂; 温度: $25^\circ C$; $RX/i-C_3H_7MgBr$ (摩尔比) = 1:1.2-1.3

Reaction conditions: Solvent-free; Temp. $25^\circ C$ $RX/i-C_3H_7MgBr$ (mol ratio) = 1:1.2-1.3

结果表明, 芳环上的卤素不同, 还原结果也不同。在反应条件下, 碘化物可以迅速而定量地还原, 溴化物也能比较完全地还原, 氯化物很难还原, 氟化物完全不能还原。其还原次序为: $C_6H_5I > C_6H_5Br > C_6H_5Cl > C_6H_5F$ 卤代烃的还原难易还和烃基的种类有关。溴代直链烃很容易还原, 芳烃次之, 脂环较慢, 但也能较好地还原。

3. 反应温度和催化剂用量的影响

以卤代芳烃为例, 比较了温度对反应的影响, 结果见表 3。氯苯在 $5^\circ C$ 和 $25^\circ C$ 下, 还原产物很少, 而在 $50^\circ C$ 下, 还原产物可达 28.4%。在溴苯的情况下, 虽然在 $5^\circ C$ 和室温下已大部还原, 但不完全。如果将温度提高到 $50^\circ C$, 则可全部还原。

表 3 反应温度的影响¹⁾

Table 3 Effect of Temperature on Reaction

RX	Ti/RX	转化率 transfor. rate (%)		
		$5^\circ C$	$25^\circ C$	$50^\circ C$
C_6H_5Cl	1:20	3.2	6.7	28.4
C_6H_5Br	1:10	71.1	86.3	100.0

1) 反应条件: 不加溶剂; $RX/i-C_3H_7MgBr$ 摩尔比 = 1:1.2-1.3; 反应 1 小时。

Reaction conditions: solvent-free; $RX/i-C_3H_7MgBr$ (mol ratio) = 1:1.2-1.3
reaction time for 1 hour

催化剂用量对反应有明显的影响, 见表 4, 图 1 和图 2。对于氯苯的还原, 催化剂用量从 Ti/RX(克分子比) 为 1:40 提高到 1:5, 还原反应转化率可从 2.7% 提高到 20.8%。在溴苯的情况下, 在室温, Ti/RX 为 1:20 时, 基本上能完全还原, 若将催化剂用量减少到 1:150, 虽然还原反应仍可进行, 但转化率减少到 10—50%。碘苯的情况与溴苯类似, 催化剂用量相同时, 碘苯的转化率比溴苯略高一些。

表 4 催化剂用量的影响¹⁾

Table 4 Effect of Catalyst Amount on Reaction

RX	Ti/RX	反应温度 (°C)	转化率 (%) transfer rate			
			10min	20min	30min	60min
C ₆ H ₅ Cl	1:5	27				20.8
C ₆ H ₅ Cl	1:10	25				15.2
C ₆ H ₅ Cl	1:20	25				6.7
C ₆ H ₅ Cl	1:40	25				2.7
C ₆ H ₅ Br	1:20	25	81.5	95.9	96.3	98.5
C ₆ H ₅ Br	1:40	25	71.9	75.1	75.9	86.3
C ₆ H ₅ Br	1:100	25	42.1	45.7	50.1	60.0
C ₆ H ₅ Br	1:150	25	37.1	42.6	46.1	52.1
C ₆ H ₅ I	1:20	22	100.0	100.0	100.0	100.0
C ₆ H ₅ I	1:40	25	74.6	80.2	88.1	89.0
C ₆ H ₅ I	1:100	25	56.4	63.7	66.1	78.6

注 1) 反应条件: 不加溶剂, RX/i-C₄H₉MgBr(摩尔比) = 1:1.2—1.3

Reaction conditions: solvent-free RX/i-C₄H₉MgBr(mol. ratio) = 1:1.2—1.3

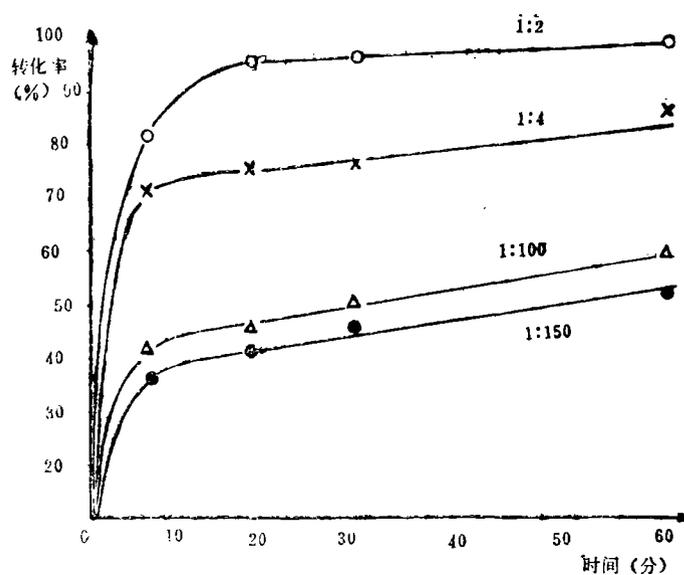


图 1 催化剂用量对溴苯还原的影响

Fig 1 Effect of catalyst amount on reduction of bromobenzene

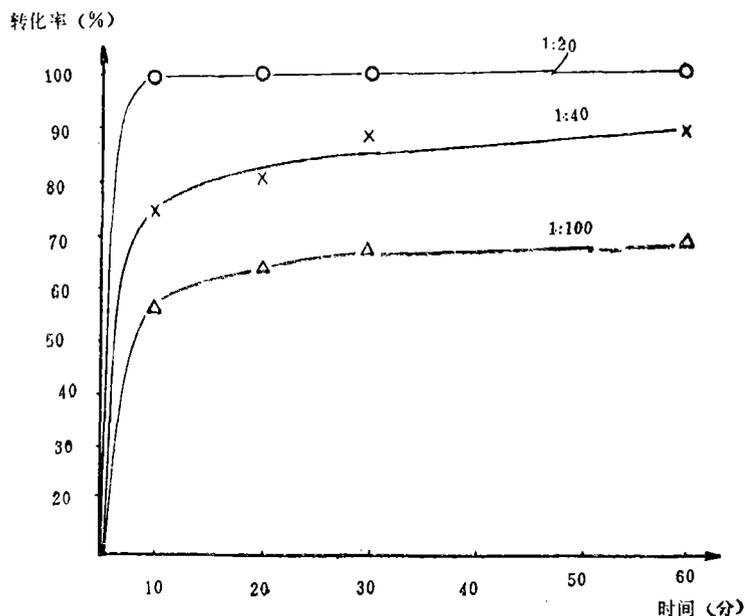


图2 催化剂用量对碘苯还原的影响

Fig 2. Effect of catalyst amount on reduction of iodobenzene

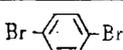
4. 二卤代烃的还原

二卤代烃的还原情况与一卤代烃相似，几个典型的例子见表5。结果表明，二卤代烃的还原是分步进行的。在二溴戊烷和二溴己烷的情况下，先还原成一溴化物，然后立即再还原为烷烃。即使控制还原剂用量在 5°C 下进行反应，也不能使还原反应只停留在一溴化物的阶段。

由于卤代芳烃的还原比卤代直链烃稍难，因此，1,4-二溴苯还原时，如果适当控制反应条件，有可能使还原停留在溴苯的阶段，但转化率只有一半。

表5 二卤代烃的还原¹⁾

Table 5 Reduction of Dihalides

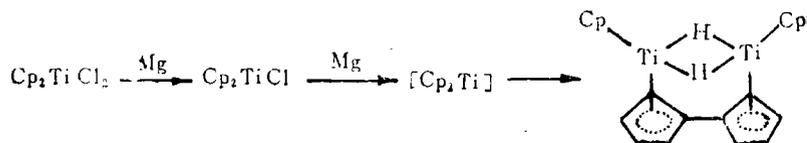
RBr ₂	RBr ₂ /i-C ₄ H ₉ MgBr (mol ratio)	反应结果 results (%)		
		RH	RBr	RBr ₂
Br(CH ₂) ₅ Br	1:1.1	23.6	62.9	13.5
	1:1.9	52.5	43.1	4.4
	1:2.6	99.0	1.0	0
	1:3.5	100.0	0	0
Br(CH ₂) ₆ Br	1:1.1	9.7	53.3	37.0
	1:1.9	43.9	51.4	1.7
Br-  -Br	1:1.1	0	48.1	41.6
	1:2.2	63.3	36.7	0

1) 反应条件：不加溶剂；Ti/RBr₂ = (摩尔比) 1:20；反应温度： 5°C ；反应1小时。

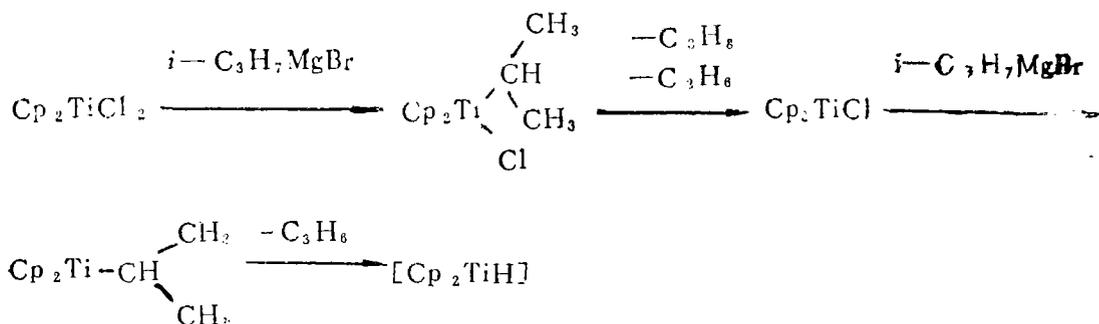
Reaction conditions: solvent-free; Ti/RBr₂ (mol ratio) = 1:20; reaction temp.: 5°C ; Reaction time for 1 hour

5. 关于反应机理

用 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ 体系进行卤代烃的还原时, 经过证明, 氢来源于茂环上⁽⁴⁾;



用 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 体系在反应中能原位生成 $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$, 也已有文献提及^(4,5);



这说明氢来源于格氏试剂。因此, 用 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 体系进行卤代烃的催化还原时, 其机理应为 RX 对原位生成的 Cp_2TiH 进行氧化加成, 然后还原消除, 从而构成如图 3 的催化循环。

根据这一机理, RX 被还原的难易和 RX 对 $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ 进行氧化加成的能力直接有关, 这和我们的实验结果完全一致。

二茂钛烯丙基配合物在 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 存在下也具有相当高的催化活性, 可能是钛原子上的烯丙基与镁原子上的异丙基发生交换, 然后 $\beta\text{-H}$ 消除生成 $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$:

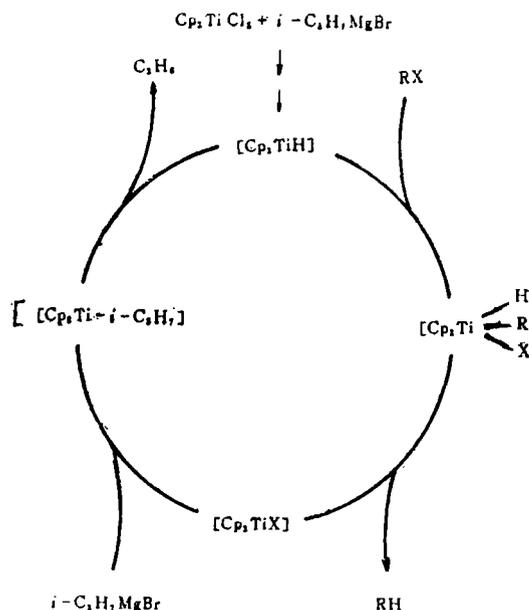
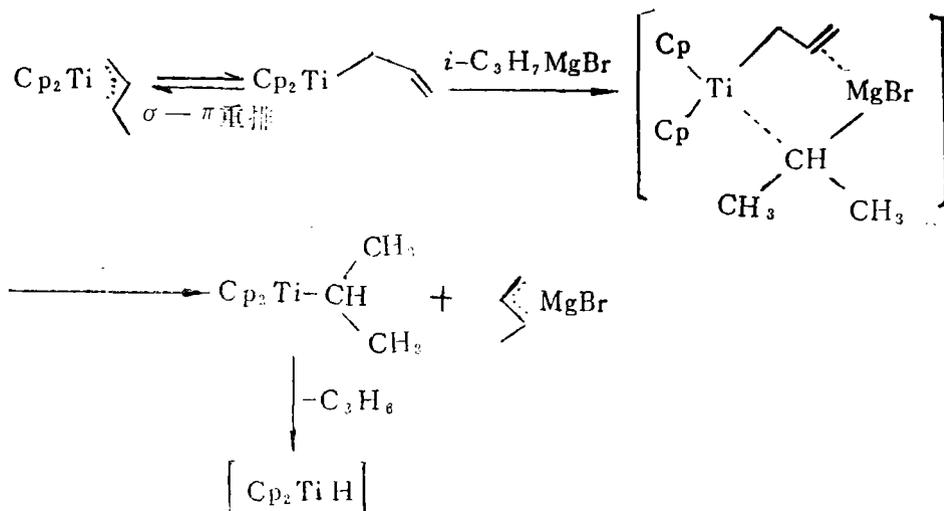


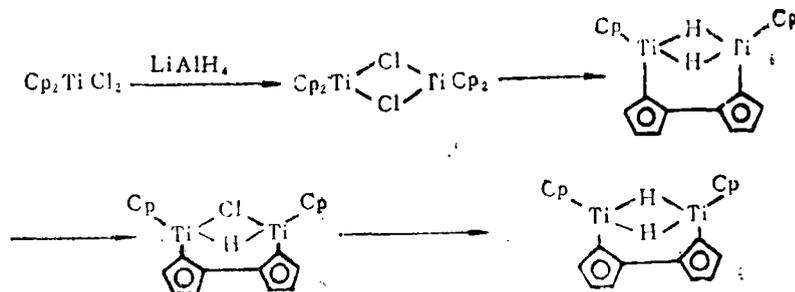
图3 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 还原卤代烃的机理

Fig 3. Mechanism of reduction of organic halide catalyzed by $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$



然后，所生成的 $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ 进入上述催化循环。

Cp_2TiCl_2 在 LiAlH_4 存在下在 100°C 以上可能经历下面的过程^[6]：



但在我们所用的室温的条件下，上述反应只能停留在中间步骤，基本上不能进行到底，所生成的钛的桥氢配合物很少，因而催化活性不高。

$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{KBH}_4$ 体系没有催化活性，可能是它们在反应条件下形成了稳定的配合物 Cp_2TiBH_4 ，其中的 $\text{Ti}-\text{H}$ 桥键没有反应活性。我们在用这一体系进行烯烃异构化反应时，也发现没有催化效果^[7]。

参 考 文 献

- [1] Nelson, T.R. and Tufariello, J.J., *J. Org. Chem.*, **40**, 3159 (1975).
- [2] Brunet, J.J., Vanderesse, R. and Caubere, P., *J. Organometal. Chem.*, **157**, 125 (1978).
- [3] Colomer, E. and Corriu, R., *J. Organometal. Chem.*, **82**, 367 (1974).
- [4] Martin, H.A. and Jellinek, F., *J. Organometal. Chem.*, **8**, 115 (1967).
- [5] Lehmkuhl, H. and Tsien Yenlung (钱延龙), *Chem. Ber.*, **116**, 2437 (1983).
- [6] Mach, K., Antropiusova, H., Hanus, V. and Dosedlova, A., *Transition Met. Chem.*, **5**, 5 (1980).
- [7] 徐维铎, 钱延龙, 庄俊明, 吕家琪, 在第三届全国金属有机化学会议上的报告, 1984年4月, 天津。

ORGANOTITANIUM CHEMISTRY

I. STUDIES ON REDUCTION OF ORGANIC HALIDES
CATALYZED BY TITANIUM COMPOUNDS

Lu Jiaqi Qian Yanlong

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Reduction of organic halides catalyzed by various titanium compounds has been studied. It was found that titanocene dichloride, some substituted titanocene dichloride as well as titanocene methylallyl complex in the presence of $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ are highly effective homogeneous catalyst for the reduction of organic halides. In some cases organic bromide and iodide may be reduced quantitatively in very mild conditions. The reduction of different kind of aryl and alkyl halides and dihalides were compared and the effects of catalyst amount and reaction temperature were also studied. A reaction mechanism involving Cp_2TiH as active species, oxidative addition of RX and reductive elimination of RH is discussed.

Keywords titanium organic halide catalysis reduction