

低价钛盐还原反应的研究

Ⅱ. 低价钛盐与芳基三卤甲烷的反应

高济宇 胡宏纹 陈伟兴 步修仁 沙 坚

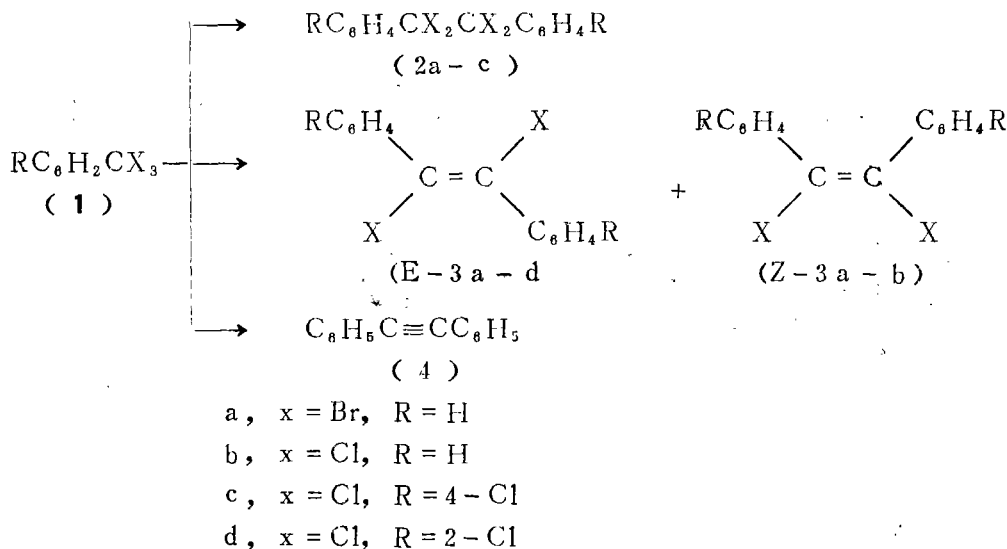
(南京大学化学系)

用 LiAlH_4 或 Zn 、 Mg 等与四氯化钛作用得到的低价钛盐能使芳基三卤甲烷还原偶联为1,1,2,2-四卤-1,2-二芳基乙烷、1,2-二卤-1,2-二芳基乙烯或二芳基乙炔,反应可能生成 $\text{ArCX}_2\cdot$ 自由基,然后偶联为二芳基四卤代乙烷,后者能脱去卤素生成二芳基二卤代乙烯。 TiCl_3 和 Ti^0 与三氯甲苯作用能得到相似的结果。

关键词: 低价钛盐 还原偶联 三氯甲苯 三溴甲苯 二苯乙炔 二苯四氯乙烷

利用低价钛盐使醛、酮进行还原偶联是合成高位阻烯烃的一种好方法^[1]。文献上也报导了在低价钛盐作用下一卤和二卤代烃的还原偶联反应^[2-3],但易于制得的芳基三卤甲烷与低价钛盐的反应未见报导。因此我们研究了低价钛盐与芳基三卤甲烷的反应。

在四氢呋喃溶液中 α 、 α 、 α -三溴甲苯与三氯化钛作用生成1,1,2,2-四溴-1,2-二苯乙烷(2a);与四氯化钛-氢化铝锂在15℃下作用生成E-1,2-二溴-1,2-二苯乙烯(E-3a);与四氯化钛-锌在50℃下生成E-3a及其异构体Z-1,2-二溴-1,2-二苯乙烯(Z-3a),如在回流温度下反应,则生成二苯乙炔(4):



本文于1986年9月6日收到。

本文系中国科学院科学基金资助。

α, α, α -三氯甲苯在四氢呋喃溶液中与三氯化钛、四氯化钛-氢化铝锂、四氯化钛-锌等多种低价钛试剂作用或用三氯化钛和锂生成的零价钛试剂作用, 只生成 1,1,2,2-四氯-1,2-二苯乙烷(2b), 说明芳基三卤甲烷分子中卤素的性质对反应有较大的影响。

芳环上取代基位置不同对反应也有一定的影响。例如 $\alpha, \alpha, \alpha, 4$ -四氯甲苯(1c)在四氢呋喃溶液中与四氯化钛-氢化铝锂作用生成 1,1,2,2-四氯-1,2-二(4-氯苯基)乙烷(2c)而 $\alpha, \alpha, \alpha, 2$ -四氯甲苯(1d)在同样条件下生成 E-1,2-二氯-1,2-二(2-氯苯基)乙烯(E-3d)。

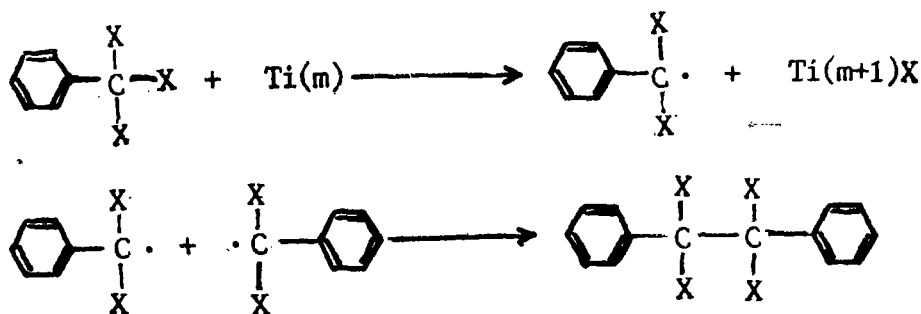
用四氯化钛-锌作试剂时, 反应物的摩尔比对反应有一定影响, 如在回流的四氢呋喃溶液中, 1b:TiCl₄:Zn 为 1:1.5:1.5 时, 产物为 2b, 摩尔比为 1:1.5:3 时, 反应产物为 E-1,2-二氯-1,2-二苯乙烯(E-3b)。

以上反应一般在四氢呋喃中进行, 也可用 1,4-二氧六因、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二苯醚作溶剂。在 1b 与四氯化钛-锌(1:2)的反应中, 如用四氢呋喃作溶剂得到 E-3b; 而在乙二醇乙二醚溶剂中则得到 E-3b 和 Z-3b。

由脱卤偶联反应所生成的 1,1,2,2-四氯-1,2-二苯乙烷(2b), 可以继续与四氯化钛-锌或四氯化钛-镁作用, 进一步脱掉两个氯原子, 生成 E-3b, 产率几乎是定量的。

低价钛引起脱卤偶联反应, 部分是通过溶剂溶解的低价钛与反应物作用, 部分是通过固态钛泥与反应物作用, 但二者的产物相同。例如, 四氯化钛-氢化铝锂在四氢呋喃中形成低价钛盐, 在氩气氛中过滤, 并用少量四氢呋喃洗涤, 所得的黑色滤液与 1b 反应生成 2b。过滤出的钛泥再在四氢呋喃溶剂中与 1b 作用, 仍生成 2b。

α, α, α -三卤甲基苯与低价钛的反应可能是通过自由基进行的。在低价钛作用下, 先生成 α, α -二卤苯基, 后者相互结合, 形成偶联产物。



一般认为 1,1,2,2-四卤-1,2-二苯乙烷可以通过两种途径生成消去产物^[2]。

途径 A 为协同反应, 只生成一种异构体, 途径 B 是分步反应, 先生成自由基中间体, 由此得到 E 和 Z 两种异构体。二芳基乙炔可能是由 1,2-二卤-1,2-二芳基基乙烯进一步去卤素生成的, 所以这个反应可以用来制备 1,2-二苯基乙炔。

低价钛盐对 α, α, α -三卤甲基苯及其衍生物和 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四卤二苯乙烷的反应见

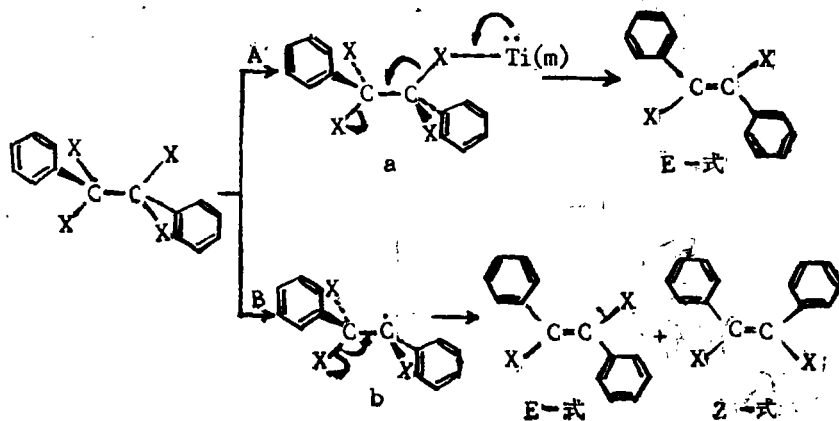


表1。

实验部分

红外光谱用岛津IR-408, 质谱用JMS-D300质谱仪, 元素分析用240C元素分析仪测试, 熔点未经校正。产物为已知物时应用与可靠样品混合后熔点不降低的方法进行鉴定。

一. $TiCl_3$ 与 α, α, α -三溴甲苯(1a)的反应

将60ml的四氢呋喃冷至 -10°C , 在氩气保护下加入3.6g(23.3mmol)紫红色粉状三氯化钛。充分搅拌, 溶液变为紫色。冷却下慢慢加入5.1g(15.5mmol) 1a和10ml四氢呋喃的混合物, 室温下反应半小时后, 再回流6小时。在冰水冷却下用饱和碳酸钾溶液水解, 加入30ml乙醚。过滤, 滤液用乙醚提取($4 \times 40\text{ml}$)。提取液用无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后固体用无水乙醇重结晶, 得1,1,2,2-四溴-1,2-二苯乙烷(2a)的咖啡色粒状晶体1.55g(40.2%), 熔点: $150 \sim 152^\circ\text{C}$ 。 $C_{14}H_{10}Br_4$, 计算值: c, 33.78; H, 2.03; 实测值: c, 33.93; H, 2.07。IR(KBr): 3052, 1464, 1444, 765, 698, 650, 576 cm^{-1} 。MS(m/z): 494(m^+), 496($m^+ + 2$), 498($m^+ + 4$), 500($m^+ + 6$), 502($m^+ + 8$)。

二. $TiCl_4-LiAlH_4$ 与 α, α, α -三溴甲苯(1a)的反应

在50ml冷却的四氢呋喃中加入7.6g(40mmol)四氯化钛。然后慢慢加入0.76g(20mmol)氢化铝锂。回流半小时, 在生成的黑色钛泥中加入6.6g(20mmol) 1a和10ml四氢呋喃的混合液, 在 15°C 下反应10小时后, 照(1)的方法进行后处理, 产物用无水乙醇重结晶, 得E-1,2-二溴-1,2-二苯乙烯(E-3a)的黄色针状晶体1.65g(48.8%), 熔点: $209 \sim 211^\circ\text{C}$ 。IR(KBr): 3050, 1595, 1493, 1442, 838, 694, 672 cm^{-1} 。

三. $TiCl_4-Zn$ 与 α, α, α -三溴甲苯(1a)的反应

50ml四氢呋喃、2.85g(15mmol)四氯化钛和1.95g(30mmol)锌粉作用生成的低价钛冷至 -10°C , 加入3.29g(10mmol) 1a和10mL四氢呋喃的混合液, 室温下反

表 1 低价钛盐对 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -三卤甲基苯及其衍生物和 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -四卤二苯乙烷的作用
 Table 1 Reaction of $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -trihalomethyl benzene and its derivatives and $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -tetrahalodiphenylethane with low-valent titanium salts

substrat	titanium reagent	substrat: TiCl_m reducing agent (mol)	solvent	temperature ($^{\circ}\text{C}$)	time (hr)	product	m. p ($^{\circ}\text{C}$)	yield(%)
1 a	TiCl_3	1:1.5	THF	66	6	2 a	150—152	40.2
	TiCl_3 - TiAlH_4	1:2:1	THF	15	10	E-3 a	209—211 [211.5] [4 a]	48.8
	TiCl_4 -Zn	1:1.5:3	THF	50	5	E-3 a Z-3 a	209—211 66—68 [66—68] [4 a]	37 28
	TiCl_4 -Zn	1:1.5:3	THF	66	6	4	62—63 [62.5] [4 b]	45
1 b	TiCl_3	1:1.5	THF	66	6	2 b	159—160 [160—161] [5]	68.5
	TiCl_3 -Li	1:1.5:1	THF	66	6	2 b	159—160	65.9
	TiCl_3 - LiAlH_4	1:4:2	THF	66	13	2 b	159—160	71.1
	TiCl_4 - LiAlH_4	1:2:1	THF	66	10	2 b	159—160	77
	TiCl_4 -Zn	1:1.5:1.5	THF	66	8	2 b	159—160	60.5
	TiCl_4 -Zn	1:1.5:3	THF	66	8	E-3 b	145—147 [147—148] [4 c]	64.3
1 c	TiCl_4 -Zn	1:1.5:3	DEE*	124	10	E-3 b Z-3 b	145—147 57—58 [58] [4 c]	44.2 20.1
	TiCl_4 - LiAlH_4	1:2:1	THF	66	8	2 c	197—199 [198—199] [4 d]	53
	TiCl_4 -Mg	1:2:3	THF	66	8	2 c	197—199	30
1 d	TiCl_4 - LiAlH_4	1:2:1	THF	60	3	E-3 d	170—172 [172] [6]	37
	TiCl_4 -Zn	1:1.5:3	THF	50	4	E-3 d	170—172	27
2 b	TiCl_4 -Mg	1:2:3	THF	66	4	E-3 b	145—147	20
	TiCl_4 -Zn	1:1.5:3	THF	66	4	E-3 b	145—147	96.4

* DEE = Diethoxyethane

应半小时, 然后回流 6 小时。冷却, 用饱和碳酸钾水溶液水解, 后处理方法同前。得二苯乙炔 (4) 的无色片状晶体 0.55g (45%), 熔点: 62~63℃。IR (KBr): 3061、2361、1599、1493、1441、1069、916、756、689 cm^{-1} 。

如在 50℃ 下反应 5 小时, 其他条件均不变, 以反应物中可分离得到 E-3a 0.45g (37%) 和 Z-1,2-二溴-1,2-二苯乙烯 (Z-3a) 的黄色片状晶体 0.35g (28%), 熔点: 66~68℃。IR (KBr): 3050、1597、1586、1573、1484、1440、1175、827、692 cm^{-1} 。

用同样方法进行 1b—2b 与低价钛盐的反应。

2b: IR (KBr): 3063, 1487, 1444, 1172, 834, 702 cm^{-1} 。

E-3b: IR (KBr): 1487, 1449, 859, 735, 693 cm^{-1} ,

2-3b: IR (KBr): 1616, 1591, 1586, 1573, 1484, 1175, 692 cm^{-1} 。

2c: IR (KBr): 1592, 1487, 1398, 1178, 788, 741 cm^{-1} 。

参 考 文 献

- [1] McMurry, J. E., Fleming, M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 472(1974).
- [2] Olah, G. A., Prakash, G. K., *Synthesis*, 607 (1976).
- [3] Yee-Hing Lai, *Org. Preparations and Procedures Int.*, 12, 361 (1980).
- [4] Buckingham, J., *Dictionary of Org. Comp.*, 5th Ed,
a: D-01722 b: D-07760 c: D-02609 d: B-01478
- [5] Calderbank, K. E., *J. Chem. Soc. B.*, 1115(1970)
- [6] Beilsteins, *Handbuch der Organischen Chemie*, H-V P. 635.

STUDY ON REDUCTIVE REACTION OF LOW-VALENT TITANIUM SALTS

II. REACTION OF TRIHALOMETHYL ARENES WITH LOW-VALENT TITANIUM SALTS

Gao Jiju Hu Hongwen Chen Weixing Bu Xiouren Sha Jian
(*Department of Chemistry, Nanjing University*)

Low-valent titanium salts, prepared by reducing titanium tetrachloride with lithium aluminium hydride, zinc or magnesium, react with trihalomethyl arenes giving 1,1,2,2-tetrahalo-1,2-diarylethane, 1,2-dihalo-1,2-diarylethene or diarylethyne. The reaction presumably proceeds through dihalomethyl arene radicals, which are coupled to diaryltetrahaloethane, the latter can be dehalogenated to arylhaloethene. Titanium trichloride and zero-valent titanium will react with trichloromethyl arenes to give similar result.

Keywords low-valent titanium salt reductive coupling benzotrichloride
benzotribromide diphenylacetylene diphenyl-tetrachloroethane