

研究简报

金属有机配合物对格氏试剂与酰氯交叉偶联反应的催化活性

丘昌隆* 杨继钢

(兰州大学化学系, 兰州)

本文采用镍-膦配合物、有机钛化合物、氯化钨、乙酰丙酮希土配合物、含二茂铁基羰基三氟丙酮希土配合物(HL)₃Ln·xH₂O共十余种, 作为苯甲酰氯与正丁基格氏试剂的交叉偶联反应的催化剂, 发现各种有机钛化合物都具有和经典镍膦配合物类同或略好些的催化活性, 而(HL)₃Ln, 当Ln为Ce、Pr、Nd、Sm、Ho、Er时, 均表现良好催化活性, 反应产率高, 反应选择性很好(~100%), 本文同时讨论了反应的催化作用过程。

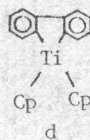
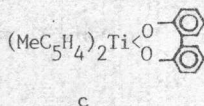
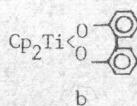
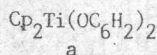
关键词: 格氏试剂 酮的制备 催化 有机钛化合物 镍-膦配合物
β-二酮希土配合物

金属有机配合物催化各类有机合成反应, 是当前普通关注的重要课题。但由于某些特定结构有机配体合成上的困难, 使其对某一有机合成反应从结构因素方面考察较少。例如, 对β-二酮类的金属配合物, 偏重于不同金属的调变而较少涉及二酮配体本身^[1]。现本文合成了十数种不同结构的金属配合物, 研究它们对酰氯和格氏试剂偶联反应时的催化性质。

酰氯与G.R.反应生成酮, 本是很方便制备酮的方法, 但由于酮和G.R.进一步反应, 使产物复杂而不利应用^[2]。近年, 郭奇珍^[3]使用CuX, Fiandanes^[4]使用Fe(acac)₃催化酰氯与G.R.反应, 得到较好产率的酮, 但催化剂在此过程中的作用尚有待阐明。本文现采用如下各配合物:

I. 镍-膦配合物^[5], NiCl₂·Ph₂P(CH₂)_nPPh₂, n=2, dppe, I_a, n=3, dppp, I_b

II. 有机钛化合物



本文于1987年10月26日收到。

* 通讯联系人

III. β -二酮希土配合物: $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot \text{Ln}(\text{HL})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ln} = \text{Ce(a)}, \text{Pr(b)}, \text{Nd(c)}, \text{Sm(d)}, \text{Ho(e)}, \text{Er(f)}$

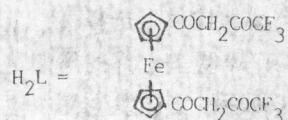


表1 苯甲酰氯对格氏试剂的反应

Table 1 Cross-Coupling Reaction of Benzoyl Chloride with Grignard Reagent

No.	cat.	yield %	ketone %	ester %	ketone / ester
1	blank	37	44	56	0.785
2	Ia	82	32	68	0.47
3	Ib	89	51	49	1.04
4	II a	57	56	54	1.04
5	II b	85	53	47	1.13
6	II c	82	51	49	1.04
7	II d	93	36	62	0.58
8	NdCl_3	74	39	61	0.64
9	$\text{Nd}(\text{acac})_3$	87	46	54	0.85
10	$\text{Pr}(\text{acac})_3$	68	59	41	1.44
11	$\text{Ho}(\text{acac})_3$	82	51	49	1.04
12	$\text{Er}(\text{acac})_3$	88	45	55	0.82
13	III a	79	100	0	∞
14	III b	98	100	0	∞
15	III c	95	100	0	∞
16	III d	88	100	0	∞
17	III e	87	100	0	∞
18	III f	82	100	0	∞

note: 1) conditions: r, t, THF

2) cat. 0.2% mol

3) the yields refer to pure products isolated by chromatography on silica gel, eluting with petroleum ether / benzene (2:1)

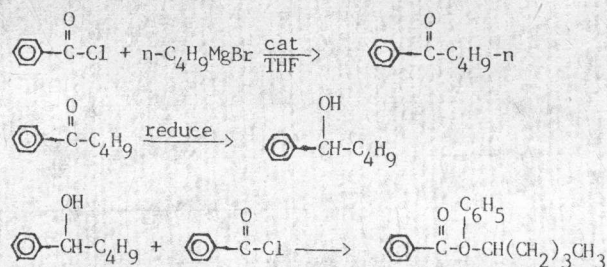
上述各物的合成和结构均已肯定^[6-8]。

各种不同催化剂反应结果见表 1, 数据表明, 在不加催化剂时反应总产率不高, 主付产物选择性比值接近于 1, 使用经典的镍-磷催化剂 (# 3) 可提高产率但比值 (选择性) 上升不多。稀土氯化物或乙酰丙酮稀土配合物 (# 8-12) 效果甚至比 Ni-P 更差, 好的虽能达到比值 1.44 (# 10), 但产率仅 68%。只有当 β -二酮中引入二茂铁基团后, 情况发生根本性的改变。如 # 13-18 所示, 几乎大多数产率都有提高, 达 90% 或更多。选择性良好, 无付产物生成。表明有机配位基结构的调变可有效促进配合物的催化活性。

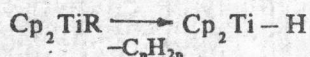
有机钛化合物 (# 4-7) 表明良好的催化活性, 和镍-磷配合物所得结果相当, 这是一类迄今未曾报导的配合物催化剂。过去常使用像二氯二茂钛一类的简单钛化合物, 因而未曾观察到足够的催化活性^[9], 而多少造成有机钛未必可催化上述反应的结论。

通常文献报导^[10], 酮和 G.R. 反应产物总是叔醇或片纳醇, 本文通过仔细分析, 得到的是仲醇的酯 (苯甲酸 1-苯基戊酯), 产物结构已经红外、核磁和质谱鉴定无误。

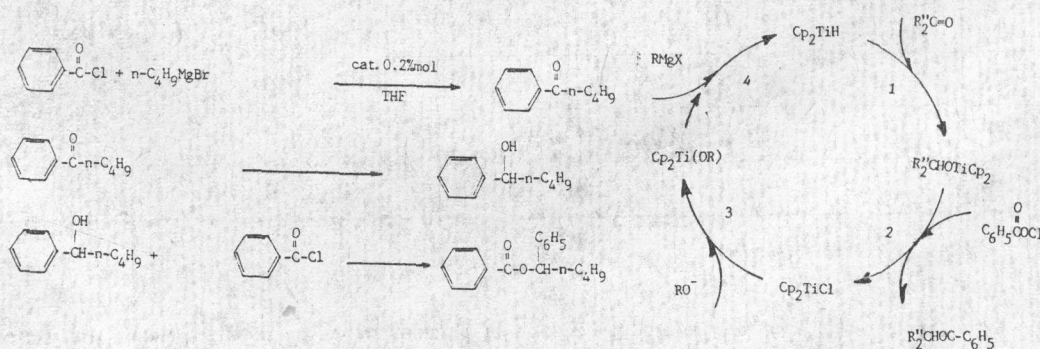
由此认为反应过程为:



Felkin 和 Swierczewski^[11] 曾划分 G.R. 为还原性和非还原性两类, 而烷基格氏试剂是还原性的。Sato^[12] 和钱延龙^[13] 等指出钛有机物和 G.R. 反应有 $>\text{TiH}$ 或 $>\text{Ti-R}$ 生成, 因此中间物酮生成后在催化剂作用下受 G.R. 影响而被还原是合理的。还原得的醇与酰氯反应成酯。故推断应有下式的催化循环:



生成的 Ti-H 物种按以下催化循环完成催化反应:



对于 β -二酮稀土配合物, 设想亦有类似反应, 即 G.R. 反应后生成 R-Ln 中间物, 然后和

酰氯反应生成酮, 二酮配体某种特定结构利于 $R-Ln$ 的生成和稳定, 但不生成还原性产物, 此点有待以后工作验证。

实 验

正丁基溴化镁与苯甲酰氯的反应 在 100ml 三颈反应瓶中, 安装电磁搅拌器, 回流冷凝管, 滴液漏斗, 惰气导入管。反应瓶中加入 10mmol 苯甲酰氯和 0.2%mol 的催化剂, 以及 15ml 无水四氢呋喃, 搅拌下在冰盐浴中慢慢滴加新制好的正丁基格氏试剂, 滴加完毕, 撤去冰盐浴, 室温下搅拌反应 20 小时, 然后用 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl 15ml 分解反应液, 用乙醚萃取, 合并萃取液, 水洗, 无水氯化钙干燥, 过滤, 蒸去溶剂, 用硅胶柱色谱分离, 石油醚-苯 (2:1) 洗脱, 得苯戊酮 n_D^{20} 1.5160 (文献值 1.5158) ^1H NMR (CDCl_3 , TMS 内标) $\delta(\text{ppm})$: 0.80~1.02(t , 3H), 1.20~1.70(m , 4H), 2.80~3.02(t , 2H), 7.30~7.60(m , 3H), 7.80~7.95(m , 2H), 苯甲酸 1-苯基戊酯 n_D^{20} : 1.5425; ^1H NMR(CDCl_3 , TMS 内标) $\delta(\text{ppm})$: 0.90(d , 3H), 1.10~1.50(m , 4H), 1.80~2.20(m , 2H), 5.97(t , 1H), 7.30~7.60(m , 3H), 7.90~8.20(m , 2H)。

参 考 文 献

- [1] Mehrotra, R., Bohra, R., Gaucer, D., Metal β -diketonates and Allied Derivatives, New York Academic Press(1978).
- [2] 黄宪、陈振初、有机合成化学, 化学工业出版社(1983).
- [3] 张汉承、郭奇珍, 全国金属有机化学讨论会论文集, 成都, (1985).
- [4] Fiandanese, V., Marchese, G., Martina, V. and Ronzini, L., *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4805(1984).
- [5] Tamao, K. and Kumada, M. et. al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**(7), 1958, (1976).
- [6] Tamao, K. and Kumada, M., *Org. Syn.*, **58**, 127(1978).
- [7] Skupinski, W. and Wasilewski, A., *J. Organomet. Chem.*, **220** 39(1981).
- [8] Andra, K., *ibid.*, **11**, 567(1968).
- [9] Sato, F., Jinbo, T. and Sato, M., *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2171(1980) and *ibid.*, **21**, 365 (1980).
- [10] Ashby, E. et, al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6561(1976).
- [11] Felkin, H., Swierczewski, G., *Tetrahedron*, **31**, 2735(1975).
- [12] Sato, F., Jinbo, T., Sato, M., *Synthesis*, 871, (1981).
- [13] 钱延龙等, 无机化学, **1**, 130(1985).

CATALYTIC ACTIVITIES OF ORGANOMETALLIC COMPLEXES TO THE CROSS-COUPLING REACTION OF BENZOYL CHLORIDE WITH GRIGNARD REAGENT

Qiu Changlong Yang Jigang

(Lanzhou University, Lanzhou 730001)

We have examined several kinds of organometallic complexes (most of which were synthesized by our laboratory and are new compounds) as the catalysts for the cross-coupling reaction of benzoyl chloride with Grignard reagent. When used the $(HL)_3Ln$, $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Er$ as catalyst, the yield and selectivity of the above reaction are excellent. (The yield is higher than 90%, and side reaction product not formed in fact.)

The catalytic activity of organotitanium compounds is also as well as the classical Ni-P (dppp) catalyst. This was not mentioned in the literature before.

According to our experiment and the identification of the reaction product, we have explained the catalytic reaction process.

keywords: Grignard reagent preparation of ketone catalysis organotitanium compound
rare-earth element β -diketonates Ni-P complex