

·研究简报·

硼氢化三苯基苄基磷的制备及还原性研究

杨桂春* 陈祖兴 黄锦霞 王世敏

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘要 用苄基三苯基氯化磷与硼氢化钠反应制备硼氢化三苯基苄基磷(简写 BTPBP),还原醛、酮和酰氯等羰基化合物为相应的醇,具有良好的还原选择性和较好的产率并探讨了其反应过程。

关键词 硼氢化三苯基苄基磷,还原,羰基化合物,醇

Preparation and Reductive Study of Triphenylbenzylphosphonium Borohydride

YANG Gui-Chun*, CHEN Zu-Xing, HUANG Jin-Xia, WANG Shi-Ming

(Faculty of Chemistry and material, Hubei University, 430062 Wuhan)

Abstract Triphenylbenzylphosphonium borohydride, prepared by reaction of triphenylbenzylphosphonium chloride with sodium borohydride, reduces aldehydes, ketones and carboxylic chlorides etc. in CH_2Cl_2 to give corresponding alcohols in high yields with high selectivity. The reaction process is also discussed.

Key words triphenylbenzylphosphonium borohydride, reduction, carbonyl compounds, alcohols

硼氢化钠是一类温和的还原剂,仅还原醛、酮及酰氯,因其还原范围有限,化学选择性差,区域选择性和立体选择性不高^[1],为了改变其还原性能,大量报道了修饰的硼氢化还原剂,并可概括为(1)通过氢交换产生如 $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ^[2a]和 LiBEt_3H ^[2b](2)通过阳离子交换产生如 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 和 LiBH_4 ^[2c]及 $\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ ^[2d]及季铵盐类^[2e](3)过渡金属盐或路易斯酸作催化剂^[2f](4)利用离子交换树脂支载的硼氢根阴离子树脂^[2g](5)用无机载体如 Al_2O_3 和陶土支载 NaBH_4 ^[2h](6)吸附在不同的配位体上^[2i](7)使用含有甲醇的混合溶剂^[2j]。我们利用强碱性离子交换树脂支载硼氢根阴离子制得聚合物支载硼氢根阴离子树脂,并研究了其还原性^[3]。Hassanein M.等^[4]报道了聚苯乙烯三苯基磷支载硼氢根阴离子树脂的合成及其还原性,但该试剂还原羰基化合物需要较长的反应时间,产率低等不足。近来不断报道用三苯基苄基磷修饰的氧化剂^[5~6],而未见报道用三苯基苄基磷修饰的硼氢还原剂。本文利用苄基三苯基氯化磷与硼氢化钠反应制备硼氢

化三苯基苄基磷(简写 BTPBP)和探讨其还原性,并与其它硼氢还原剂进行比较。

1 实验

温度计未经校正,熔点用 Electrothermal 仪测定, HPLC 用岛津 LC-6A 高效液相色谱仪测定,色谱柱为 CLC-C8,流动相为 80% CH_3OH + 20% H_2O ,流速 1 mL/s,波长为 254 nm,元素分析用 PE 2400CHN 仪测定,IR 用 Spectrum One(PE 公司)仪测定, KBr 压片, ^1H NMR 用 Bruker Ac-80 仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标,磷用氧瓶燃烧法测定^[7],硼氢根含量的测定依照文献^[8],苄基三苯基氯化磷依照文献^[9]自制,乙醇经镁带回处理。

1.1 硼氢化三苯基苄基磷的制备(BTPBP)

9.7 g (0.025 mol) $\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{P}(\text{Cl})$ 溶于 200 mL 绝对无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中,搅拌下,滴加 1.9 g (0.05 mol) NaBH_4 的无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液,反应 3 h 后,过滤去 NaCl ,减压去 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 至残余物约 15 mL 后,加入 60

mL 乙醚出现大量沉淀, 过滤并用乙醚洗涤, 真空干燥得白色晶体 $\text{Ph}_3\text{PhCH}_2\text{PBH}_4$ 7.8 g, 产率 85%, m. p. 188 °C, Anal. calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{BP}$: C 81.57, H 7.07, P 8.43, BH_4 4.07; Found C 81.57; H 7.10, P, 8.38, BH_4 4.00.

1.2 还原反应

以 4-硝基苯甲醛为例。室温搅拌下向 30 mL CH_2Cl_2 和 1.5 g (0.01 mol) 4-硝基苯甲醛溶液中加入 3.7 g (0.01 mol) BTPBP, 用 TLC (石油醚: 乙酸乙酯 = 4:1) 检测反应进程, 反应完毕, 加入 15 mL CH_3OH 于反应混合物中, 继续搅拌 1 h, 减压去溶剂, 残余物经柱层析 (硅胶 G, 石油醚: 乙酸乙酯 = 4:1) 得 4-硝基苯甲醇 1.4 g, 产率 90%, m. p. 95 ~ 96 °C, lit 96 ~ 97 °C^[10]; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz) δ : 3.80 ~ 4.10 (s, 1H), 4.60 ~ 4.80 (m, 2H), 7.35 ~ 7.70 (m, 2H), 8.00 ~ 8.25 (m, 2H); IR (KBr) ν : 3400, 1580, 1500, 1340 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 硼氢化三苯基苄基磷还原醛、酮和酰氯等羰基化合物

硼氢化三苯基苄基磷还原醛、酮和酰氯等羰基

化合物为相应的醇, 其结果见表 1。

从表 1 可知, 硼氢化三苯基苄基磷有效地还原芳香醛和不饱和醛, 而饱和醛需较长的时间, 还原酮较困难, 它要在回流的 CH_2Cl_2 溶液中进行, 反应时间较长, 苯甲酰氯能有效地被还原为醇。为了检验此试剂的还原选择性, 我们将等摩尔的苯甲醛和苯乙酮在 r. t. 和 CH_2Cl_2 溶液中进行 0.5 h 反应, 通过 HPLC 发现苯乙酮几乎没有反应, α 、 β 不饱和醛如肉桂醛和柠檬醛被还原为肉桂醇和柠檬醇 (即烯丙醇), 双键不受影响; 在还原醛、酮和酰氯等羰基化合物时, 发现分子中的卤素和硝基等均不受影响, 表明该试剂具有良好的化学选择性。

2.2 不同硼氢还原剂的还原性比较

为了比较硼氢化三苯基苄基磷还原性, 我们选择硼氢化四丁基铵 (简写 TBATB)^[2e] 和聚苯乙烯三苯基磷支载硼氢根阴离子树脂 (简写 PVBPB)^[4] 及 NaBH_4 ^[13] 其结果见表 2。

表 1 BTPBP 还原醛、酮和酰氯

Table 1 The reduction of aldehydes, ketones and acid chloride by BTPBP

反应物	产物 ^{a)}	反应温度	时间(h)	产率(%) ^{b)}	m. p. (°C)	
					实测	文献
苯甲醛	苯甲醇	r. t.	0.5	85	—	—
4-甲氧基苯甲醛	4-甲氧基苯甲醇	r. t.	0.5	80	23 ~ 24	25 ^[11]
4-溴苯甲醛	4-溴苯甲醇	r. t.	0.5	81	75 ~ 76	77 ^[10]
4-氯苯甲醛	4-氯苯甲醇	r. t.	0.5	82	74 ~ 75	75 ^[10]
4-硝基苯甲醛	4-硝基苯甲醇	r. t.	0.5	90	95 ~ 96	96 ~ 97 ^[10]
3-硝基苯甲醛	3-硝基苯甲醇	r. t.	0.5	88	72 ~ 74	74 ^[10]
肉桂醛	肉桂醇	r. t.	0.5	89	33 ~ 34	34 ^[10]
柠檬醛	柠檬醇	r. t.	3	78	—	—
己醛	1-己醇	r. t.	2.5	78	—	—
苯甲酰氯	苯甲醇	r. t.	0.5	77	—	—
环己酮	环己醇	reflux	10	86	—	—
苯乙酮	1-苯基乙醇	reflux	12	85	—	—
4-溴苯乙酮	1-(4-溴苯基)乙醇	reflux	9	85	36 ~ 37	37 ~ 38 ^[10]
二苯甲酮	二苯甲醇	reflux	12	80	67 ~ 69	69 ^[11]

^{a)} 产物经 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 检测, 所得数据均与文献值吻合;

^{b)} 分离产率。

表 2 不同硼氢还原剂的还原性比较

Table 2 Comparison of Reductive Result with Various Reductive Reagent

反应物	BTPBP K (yield%)	TBATB K (yield%)	PVBPB K (yield%)	NaBH ₄ K (yield%)
苯甲醛	0.5 (85)	2 (91)	4 (78)	—
3-硝基苯甲醛	0.5 (88)	—	—	0.5 (82)
苯乙酮	1 (85)	4 (69)	1 (72)	—
二苯甲酮	1 (85)	—	1 (38)	—
苯甲酰氯	0.5 (77)	0.2 (98)	9 (16)	1 (76)
肉桂醛	0.5 (89)	1 (73)	—	0.5 (97)

从表 2 可知,在还原芳香醛及苯甲酰氯时, BTPBP 与 TBATB 有类似的还原性,但还原酮时, BTPBP 有较好的还原性; BTPBP 与其具有类似结构的聚苯乙烯三苯基磷支载硼氢根阴离子树脂 PVBPB 相比较,还原醛、酮和酰氯等羰基化合物时,有较好的还原性,因为 BTPBP 反应时,呈均相反应,反应时间短,产率高; BTPBP 与 NaBH₄ 相比有类似的还原性,但 NaBH₄ 是在水或甲醇等质子溶剂或高沸点的溶剂如 4-二氧六环中回流反应,反应速度虽快,但难以控制。

2.3 BTPBP 的稳定性探讨

BTPBP 溶于 CH₂Cl₂ 和 CHCl₃ 及苯等非质子溶剂,在 CH₂Cl₂ 中呈清亮溶液,放置一段时间也不会降低其还原性,没有 PPh₃ 产生,不象硼氢化四丁基铵,在 CH₂Cl₂ 中分解为 (Bu)₃N、BuH 及 BH₃^[13]。

2.4 反应过程探讨

用硼氢化三苯基苄基磷还原羰基化合物时,用 TLC 和 HPLC 跟踪反应过程,发现有大量的甲苯生成,反应完毕,加入 CH₃OH 进行处理,有大量的泡沫和气体产生,据文献^[14]报道, B₂H₆ 在 PPh₃ 作用下产生非常稳定的化合物 Ph₃PBH₃,但它却没有还原性,因此我们认为该反应可能以图 1 方式进行。

综上所述, BTPBP 在非质子溶剂条件下,有效地还原羰基化合物并具有良好的化学选择性和较高产率,它易制备,稳定性好,反应后易处理,为硼氢化试剂的还原反应开辟了一条新的途径。

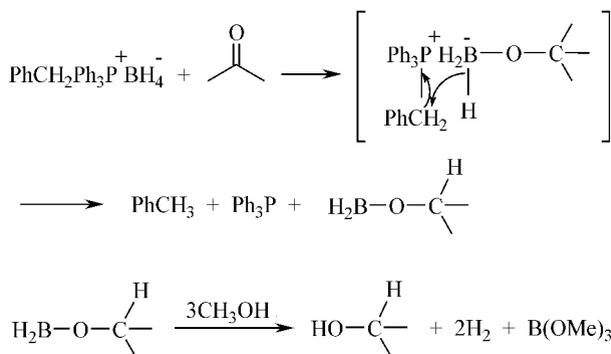


图 1 BTPBP 还原羰基化合物的反应过程

Figure 1 Reaction process

References

- Bruce, G.; John, O. O. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 763.
- (a) Ahmed, F. A.; Kenneth, G. C.; Bruce, D. H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849.
(b) Bruce, E. B.; Corrol, F. I. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*(45), 7239.
(c) akiko, S.; Akira, T.; Takayuki, O. *Synth. Commun.* **1997**, *27*(11), 1689.
(d) Narasimhan, S.; Madharan, S.; Balakumar, R. *Synth. Commun.* **1997**, *27*(3), 391.
(e) Firouzabadi, H.; Afsharifar G. R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2595.
(f) Suseela, V.; Periassamy, M. *Tetrahedron* **1992**, *48*(2), 371.
(g) Firouzabadi, H.; Tamami, B. *Synth. Commun.* **1991**, *21*(22), 2275.
(h) Sarkar, A.; Rao, B. R. *Synth. Commun.* **1989**, *19*(13), 2313.
(i) Vinod, K. S. *Synthesis* **1992**, *7*, 605.
(m) Soai, K.; Oyamada, H.; Takase, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1948.
- Yang, G. C.; Huang, J. X.; Chen, Z. X. *Chin. J. Synth. Chem.* **1998**, *6*(2), 121 (in Chinese).
- Haisanein, M.; Akelah, A. *Indian J. Chem.* **1990**, *29B*, 763.
- Abdol, R. H.; Shadpour, E. M. *J. Chem. Res. (S)* **2000**, 32.
- Wu, M. H.; Yang, G. C.; Chen, Z. X. *Chin. J. Org. Chem. (Youji Huaxue)* **2000**, *20*(5), 808 (in Chinese).

- 7 *Organic Micro Quantitative Analysis*, Science Press **1978** (in Chinese).
- 8 Huang, J. X. ; Chen, J. W. *Yingyong Huaxue* **1994**, *11* (4), 97 (in Chinese).
- 9 Xitting, G. ; Schlosser, M. *Tetrahedron* **1962**, *18*, 1023.
- 10 Robert, C. W. ; Melvin, J. A. ; William, H. B. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed. , CRC Press , Inc , Florida , **1982**.
- 11 Robert, C. W. ; Jeanette, G. G. *Handbook of Data on Organic Compounds*, CRC press , Inc , Florida , **1989** ,.
- 12 Saul, W. C. ; Weldon, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*(1), 122.
- 13 Jraber, D ; Guida, W. C. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 690.
- 14 Tsuneo, I. ; Tesuo, K. ; Nobuyo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5301.

(Y200011144 QIN X. Q. ; FAN Y. Y.)