

文章编号: 1005-8893 (2000) 01-0011-04

金属-克兰荪重排反应制备 2-烯丙基-1, 1-偕二金属环己烷的研究^{*}

张 灏, 宋国强, 张卫红, 钟 景

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

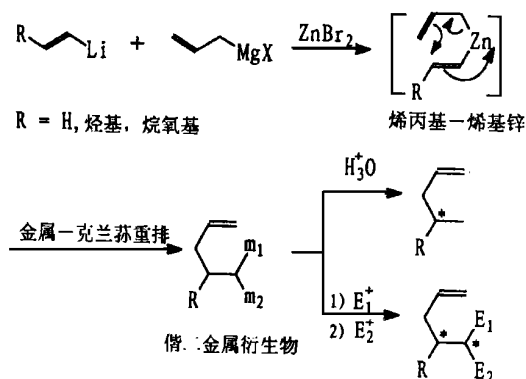
摘要: 环己烯基-2-烯丙基锌经金属-克兰荪重排反应, 生成 2-烯丙基-1, 1-偕二金属环己烷。通过对温度、溶剂量和投料顺序等重排反应主要影响因素的考察, 可使 2-烯丙基-1, 1-偕二金属环己烷的收率达到 65%。

关键词: 环己烯基-2-烯丙基锌; 金属-克兰荪重排反应; 2-烯丙基-1, 1-偕二金属环己烷

中图分类号: O 627

文献标识码: A

在 $[3, 3] \sigma$ 迁移反应中, Cope 重排和 Claisen 重排反应为有机合成中形成碳碳键提供了一个重要手段, 并且正越来越多地用于不对称合成。八十年代以来, 国外许多研究论文报道了由烯丙基-(非环状)烯基锌进行的被称之为“金属-克兰荪重排 (Metalla-Claisen rearrangement)”的反应^[1-4]。研究结果表明, 该重排反应是在烯丙基-烯基醚进行的 Claisen 重排反应基础上发展起来的。通过“金属-克兰荪重排”可以得到一种被认为是新型的光活性“偕二金属有机试剂”。该试剂可以与一种或两种亲电试剂反应, 得到比原来底物多一个或多个手性碳化合物。其反应通式如下:



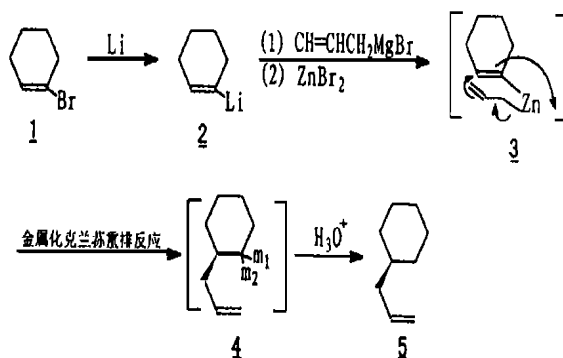
由上式可见, 烯丙基-烯基锌经金属-克兰荪重排, 得到偕二金属有机试剂, 后者与亲电试剂反应, 是进行不对称合成的一条新型有效的途径。

目前我国在该方面的研究还未见报道。国外的研究重点是非环状底物偕二金属有机试剂的合成及其立体选择性反应。本课题组则对环状底物偕二金属有机化合物的合成进行了初步研究。

1 反应原理

合成反应原理如下方程式所示:

(1) 主反应

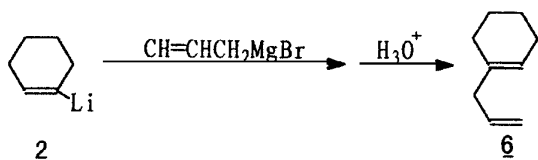


^{*} 收稿日期: 1999-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (2947043); 江苏省自然科学基金 (BK97169); 江苏省青年科技基金 (BQ96018)

作者简介: 张灏 (1957-), 女, 江苏如东人, 副教授, 从事精细化工专业的教学和研究工作。

(2) 副反应



2 实验内容

2.1 试剂

无水乙醚按文献〔5〕所述方法精制和绝对无水处理, 溴化锌需在含溴化氢的氮气流中灼烧处理, 1-溴代环己烯和烯丙基溴化镁分别按文献〔6〕、文献〔7〕自制。

2.2 分析仪器及分析方法

气相色谱仪: HP 6890, 色谱柱 DB-5 长 30 m。

质谱仪: Finnigan GCQ

对产物 4 的定量首先是把反应液水解后, 采用内标法测定产物 5 的含量, 并由此计算产物 4 的收率。内标物为正庚烷。

2.3 实验要求

实验中所用玻璃仪器均需在 140 °C 条件下干燥 6 h 以上; 反应过程需采用经过干燥的纯氩保护。

2.4 合成方法

在一带有冷凝回流装置的、并经纯氩置换三次以上的 100 mL 夹套玻璃反应瓶中, 先加入 30 mL 无水乙醚; 然后再在氩气流中把 8 mmol 金属锂丝剪成小的颗粒加入到反应瓶中; 开动磁力搅拌, 使搅拌速度尽可能大; 采用夹套冷却/加热, 使反应温度控制在 20 °C; 最后, 再向反应瓶中滴加适量的 1-溴代环己烯的无水乙醚溶液, 滴加速度控制在每秒 1 至 2 滴。反应过程中, 反应液由澄清透明逐渐变为灰白色。色谱跟踪分析 1-溴代环己烯的量变化情况, 当 1-溴代环己烯消耗尽后, 停止搅拌。反应液经静置、砂芯过滤后, 滴加到另一与前述反应装置相同的并含有 3 mmol 烯丙基溴化镁和 3 mmol 溴化锌的 30 mL 绝对无水乙醚溶液中, 控制反应温度在 0 °C。随着反应的进行, 反应液由灰白色逐渐变为黄色。反应过程中, 取样、水解后,

色谱跟踪分析, 发现有副产物 6 生成时, 水解反应液, 停止反应。

3 结果与讨论

3.1 投料顺序对金属化克兰荪重排反应的影响

见表 1。

表 1 投料顺序对金属化克兰荪重排反应收率的影响¹⁾

投料顺序	反应时间/h	收率, %	反应现象
投料顺序一 ²⁾	2	65	反应液呈黄色
投料顺序二 ³⁾	2	微量	有白色聚合物生成, 反应液呈灰白色

1) 反应按 2.4 合成方法中所述条件进行; 2) 2.4 合成方法中所述投料顺序; 3) 在重排反应步骤中, 把烯丙基溴化镁溶液滴加到锂代反应液与溴化锌的混合液中。

由表 1 中的数据可以看出, 投料顺序也是金属化克兰荪重排反应能够顺利进行的关键因素之一。这可能是因为不同的投料顺序产生不同的中间过渡物, 而正是这样不同的中间过渡物产生了不一样的反应结果。按投料顺序二反应所产生的聚合物, 可能是发生了阴离子聚合作用的结果。

3.2 温度对金属化克兰荪重排反应的影响

见表 2。

表 2 反应温度对金属化克兰荪重排反应收率的影响⁴⁾

反应温度/°C	反应时间/h	收率, %	反应现象
-30	12	微量	反应液呈灰白色
-10	6	19	反应液呈淡黄色
0	2	65	反应液呈黄色
10	1	34	反应液呈淡黄色

4) 其它反应条件, 按 2.4 合成方法中的所述进行; 收率以 1-溴代环己烯计。

表 2 数据显示, 温度对金属化克兰荪重排反应的影响很大。低温时反应速率慢, 收率也低; 随着温度的升高, 反应速率和收率同时提高; 温度过高时, 反应速率虽然还继续上升, 但金属化克兰荪重排反应产物的收率降低了, 这可能是因为过高的反应温度更有利于副反应的进行, 生成副产物 6。因此对本反应体系而言, 0 °C 是一较适宜的重排反应温度。

3.3 溶剂用量对金属化克兰荪重排反应的影响

见表 3。

表3 溶剂用量对金属化克兰荪重排反应收率的影响⁵⁾

溶剂量/mL	反应时间/h	收率, %	反应现象
20	1.5	60	反应液呈黄色
30	2	65	反应液呈黄色
40	2	64	反应液呈黄色
50	3	58	反应液呈淡黄色

5) 溶剂用量指烯丙基溴化镁和溴化锌的混合液中溶剂无水乙醚的量; 其它反应条件, 按2.4合成方法中的所述进行。

由表3中的数据可知, 在一定的范围内溶剂的

量对金属化克兰荪重排反应的收率和速率均有一定的影响, 但影响不大, 为非主要影响因素。但溶剂的精制和绝对无水处理却是关系到整个反应过程能否顺利进行的关键之一。

3.4 主产物5和副产物6的质谱数据

见图1、图2。

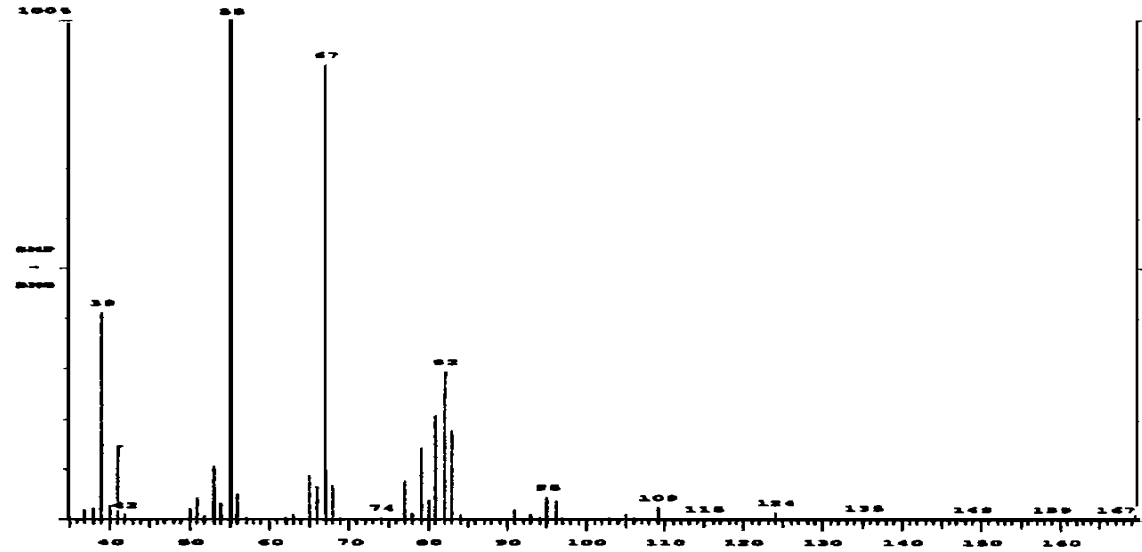


图1 主产物5的质谱图

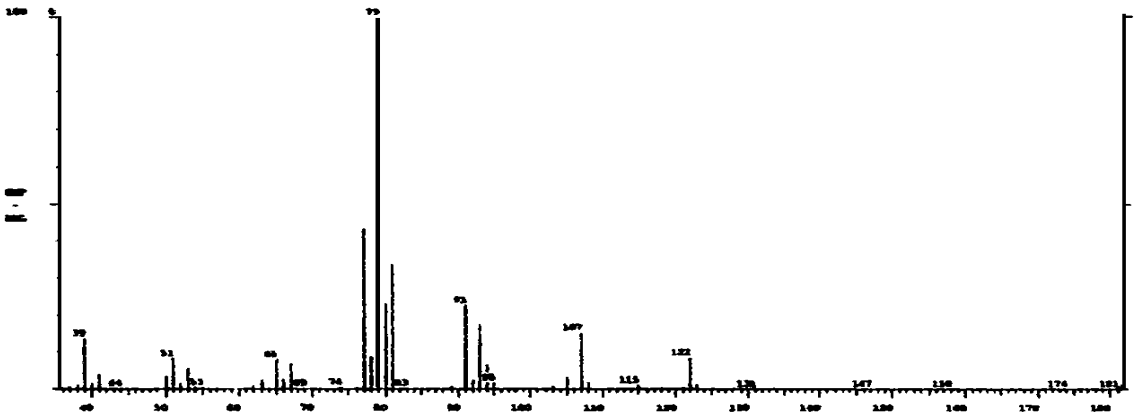


图2 副产物6的质谱图

4 结 论

综上所述, 温度和投料顺序是本反应体系下能够顺利进行金属化克兰荪重排反应的关键因素。一般相对于非环状底物的金属化克兰荪重排反应(—50℃重排)而言, 本反应体系下的六元环状底物的金属化克兰荪重排反应(0℃重排)活性较低,

但反应条件较为温和, 有利于环状底物的偕二金属有机化合物的合成和研究。

参 考 文 献

[1] Normant J F, Marek I, Lefrancois J M. Organobismetallic Zinc Reagents: Their Preparation and Use in Diastereoselective Reaction [J]. Pure and Appl Chem, 1992, 64 (12): 1 857—1 864.

- [2] Labaudiniere L, Hanaizi J, Normant T F. Reactivity of Allylic Dimetallic Zinc Reagents [J]. J Org Chem, 1992, 57: 6 903—6 908.
- [3] Marek I, Lefrancois J M, Normant J F. Acyclic Stereocontrol Through the Metalla—Claisen Rearrangement—1 [J]. Tetrahedron Lett, 1991, 32 (42): 5 969—5 972.
- [4] Normant J F, Quinon J Ch, Alexakis A, et al. Allylic organobismetallic reagent 1 [J]. Tetrahedron Lett, 1989, 30 (30): 3 955—3 958.
- [5] 谷珉珉, 贾韵仪, 姚子鹏. 有机化学实验 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1991. 380.
- [6] Gilberte Ndebeka, Serge Raynal, Paul Caubere, et al. Alkoxide Variation in Complex Base—Promoted Syn Dehydrohalogenations [J]. J Org Chem, 1980, 45: 5 394—5 396.
- [7] 吕晓玲, 王钊, 张灏, 等. 烯内基溴化镁的合成研究 [J]. 化学试剂, 1999, 21 (3): 181—182.

Study on the Preparation of 2—Allyl—1, 1—Gemdimetallic—cyclohexane Through the Metalla—Claisen Rearrangement

ZHANG Hao, SONG Guo—qiang, ZHANG Wei—hong, ZHONG Jing

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Allyl—cyclohexenyl zinc undergoes the metalla—Claisen rearrangement leading to 2—allyl 1, 1—Gemdimetallic—cyclohexane. The effects of several factors on the reaction were investigated such as the reaction temperature, the amount of solvent and the addition sequence of reagents. The yield of 1, 1—Gemdimetallic 2—allyl—cyclohexane can reach 65 % by this method.

Key words: allyl—cyclohexenyl zinc; metalla—Claisen rearrangement; 2—allyl 1, 1—gemdimetallic—cyclohexane