

有机磷化合物的研究

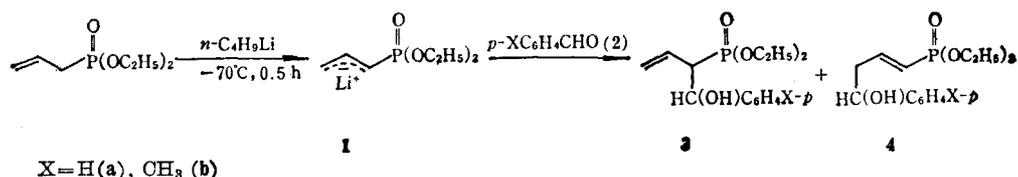
XXV. 溶剂性质对烯丙基膦酸酯碳阴离子和芳醛反应区域选择性的影响

袁承业* 姚家昌 李树森 马益林 钟心懋

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

杂原子稳定的烯丙基碳阴离子反应区域选择性的研究是一个很活跃的领域^[1]. 取代烯丙基膦酸二乙酯碳阴离子和醛、酮的反应已有记载^[2-4]. 本文研究烯丙基膦酸二乙酯碳阴离子(1)和苯甲醛(2a)、对甲基苯甲醛(2b)的反应, 考察溶剂对反应区域选择性的影响.

1和2反应, 同时生成 α -位反应产物3和 γ -位反应产物4.



γ -二甲基胺基烯丙基膦酸酯碳阴离子和酮的反应已有报道^[4], 反应是热力学控制, 得到单一双烯产物. 我们分别用3a、4a与 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, 在四氢呋喃(THF)中 -70°C 反应0.5h, 水解, ³¹P NMR检测, 均没有发现3a与4a之间的互变现象, 因此证实1与2在所述条件下的反应是动力学控制. 1与2反应得到的4是单一反式结构

[δ_{H} : 5.70 (d, d, $J_{\text{HH}} = 17 \text{ Hz}$, $J_{\text{HP}} = 21 \text{ Hz}$)]^[5]. 与1和三甲基氯硅烷反应情况相似^[6], 进一步说明1在溶液中以反式构型存在^[7]. α -位反应产物3为两对对映的差向异构体, 因此在³¹P NMR上出现两个吸收峰. 由于反应空间障碍上的差别, 造成两对对映体的比例不同.

1与2在各种溶剂及配合剂条件的反应区域选择性情况, 见表1, 随着溶剂极性下降, γ -位反应区域选择性增加, 这与烷基化反应类似^[8]. 说明在溶剂极性降低时, γ -位的亲核能力相对增加. 从表1看出, 添加四甲基乙二胺(TMEDA)或六甲基磷酰胺(HMPA)等金属离子配合剂时, 反应区域选择性均发生变化, 当四氢呋喃中添加金属离子配合剂时, α -位反应区域选择性稍有下降, 而乙醚、正戊烷两种溶剂中添加金属离子配合剂时, α -位反应区域选择性有较明显地上升. 可能是由于金属离子配合剂与1的相互作用较溶剂与1的相互作用强(特别对低极性溶剂), 使 Li^+ 与烯丙基阴离子的结合松散, 引起烯丙基碳原子上电荷密度改变, 使反应区域选择性的溶剂效应变小.

从1和2的反应可以看出, 在极性溶剂中, α -位反应有较大的优势; 而在非极性溶剂中, γ -位反应能力提高, 4为主要产物, 并且反应是立体专一性的; 添加金属离子配合剂削弱了溶剂效应的影响, 有利于形成 α -位反应产物.

表 1 溶剂、配合剂对反应区域选择性的影响

配合剂	产物	3/(3+4)		
		THF	Et ₂ O	n-C ₅ H ₁₂
—	3a	0.93	0.61	0.43
	3b	0.93	0.65	0.46
TMEDA	3a	0.90	0.90	0.83
	3b	0.88	0.89	0.83
HMPT	3a	0.84	0.74	—
	3b	0.87	0.84	—

实 验

¹H NMR 在 XL-200 核磁共振谱仪上测定, CCl₄ 为溶剂, TMS 为内标. ³¹P NMR 在 FX-90Q 核磁共振谱仪上测定, CCl₄ 为溶剂、H₃PO₄ 为外标, 质谱在 Finnigan 4021 型质谱仪上测定. IR 在 IR-440 型红外光谱仪上液膜法测定. 3、4 产物的产率用 ³¹P NMR 由 NNE 方式测得的积分值计算.

1 和 2a 及 2b 的反应 1.78 g (10 mmole) 烯丙基磷酸二乙酯溶于 30 mL THF, N₂ 保护下于 -70°C 加入 10 mmole n-C₄H₉Li 的正戊烷溶液, 反应 0.5 h, 滴加 10 mmole 苯甲醛或对甲基苯甲醛在 10 mL THF 中的溶液, 再在 -70°C 反应 0.5 h, 水解, 加入 30 mL 二氯甲烷, 水洗, 干燥, 柱层析分离, 200—300 mesh 硅胶干法装柱, 14:7:1 石油醚:乙酸乙酯:无水甲醇洗脱. 由苯甲醛得到 2.52 g **3a** 和 0.21 g **4a**, 产率 96%. **3a**: b. p. 115—116°C/0.01 Torr, C₁₄H₂₁O₄P (计算值: C, 59.15; H, 7.45; P, 10.90. 实测值: C, 58.70; H, 7.76; P, 10.95). ν_{\max} : 1640 (m, CH=CH₂), 1230 (s, P=O) cm⁻¹. δ_{H} : 7.23—7.35 (5H, m, C₆H₅CH), 4.85—6.02 (3H, m, CH₂=CHCH), 5.26 [1H, d, d, J_{HH}=9 Hz, J_{HP}=22 Hz, CH(OH)CHP(O)(OC₂H₅)₂], 4.00—4.25 [4H, m, P(O)(OCH₂CH₃)₂], 2.52—3.08 (1H, m, CHP=O), 1.76 (1H, s, OH), 1.20—1.42 [6H, m, P(O)(OCH₂CH₃)₂] ppm. δ_{P} : 27.96, 27.47 (2.5/1) ppm. m/z: 285 ([M+1]⁺, 29%), 267 ([M-17]⁺, 100), 178 ([M-106]⁺, 57). **4a**: b. p. 148—150°C/0.02 Torr, C₁₄H₂₁O₄P (计算值: C, 59.15; H, 7.45. 实测值: C, 58.89; H, 7.62). ν_{\max} : 1632 (m, CH=CH), 1230 (s, P=O) cm⁻¹. δ_{H} : 7.25—7.36 (5H, m, C₆H₅CH), 6.62—6.90 (1H, m, CH₂CH=CHP=O), 5.72 (1H, d, d, J_{HH}=17 Hz, J_{HP}=21 Hz, CH=CHP=O), 4.86 [1H, t, J_{HH}=7 Hz, ArCH(OH)CH₂], 3.88—4.20 [4H, m, P(O)(OCH₂CH₃)₂], 2.52—2.82 (2H, m, CHCH₂CH=CH), 2.06 (1H, s, OH), 1.20—1.40 [6H, m, P(O)(OCH₂CH₃)₂] ppm. δ_{P} : 17.96 ppm. m/z: 285 ([M+1]⁺, 53%), 267 ([M-17]⁺, 39%), 178 ([M-106]⁺, 100). 由对甲基苯甲醛得到 2.45 g **3b** 和 0.18 g **4b**, 产率 89%. **3b**: b. p. 130—132°C/0.01 Torr. C₁₅H₂₃O₄P (计算值: C, 60.39; H, 7.77; P, 10.38. 实测值: C, 60.81; H, 8.10; P, 10.01). ν_{\max} : 1640 (m, CH=CH₂), 1230 (s, P=O) cm⁻¹. δ_{H} : 7.16 [4H, q, p-CH₃C₆H₄CH(OH)], 4.83—6.06 (3H, m, CH₂=CHCH), 5.25 [1H, d, d, J_{HH}=9 Hz, J_{HP}=10 Hz, CH(OH)CHP(O)(OC₂H₅)₂], 4.00—4.32 [4H, m, P(O)(OCH₂CH₃)₂], 2.50—3.08 (1H, m, CHP=O), 2.31 (3H, s, ArCH₃),

1.80(1H, s, OH), 1.20—1.43[6H, m, P(O)(OCH₂CH₃)₂]ppm. δ_{P} : 27.86, 27.57(2.1/1)ppm. m/z : 299([M+1]⁺, 17%), 281([M-17]⁺, 100), 178([M-120]⁺, 14). **4b**: b. p. 144—146°C/0.01 Torr. C₁₅H₂₃O₄P(计算值: C, 60.39; H, 7.77. 实测值: C, 60.15; H, 8.10). ν_{max} : 1632(m, CH=CH), 1230(s, P=O)cm⁻¹. δ_{H} : 7.19[4H, q, *p*-CH₃C₆H₄CH(OH)], 6.61—6.93(1H, m, CHCH=CHP=O), 5.70(1H, d, d, $J_{\text{HH}}=17$ Hz, $J_{\text{HP}}=21$ Hz, CH=CHP=O), 4.81[1H, t, $J_{\text{HH}}=7$ Hz, ArCH(OH)CH₂], 3.90—4.18[4H, m, P(O)(OCH₂CH₃)₂], 2.51—2.80(2H, m, CHCH₂CH=CH), 2.32(3H, s, ArCH₃), 2.06(1H, s, OH), 1.20—1.38[6H, m, P(O)(OCH₂CH₃)₂] ppm. δ_{P} : 17.96ppm. m/z : 299([M+1]⁺, 10%), 281([M-17]⁺, 221), 178([M-120]⁺, 100).

1 和 **2a** 及 **2b** 在不同溶剂及配合剂存在下的反应 0.18 g (1 mmole) 烯丙基磷酸二乙酯溶于 3 mL 溶剂, (部分反应加入 2 mmole TMEDA 或 HMPT) N₂ 保护下于 -70°C 加入 1 mmole *n*-C₄H₉Li 的正戊烷溶液, 反应 0.5 h, 滴加 1 mmole 苯甲醛或对甲基苯甲醛在 1 mL 溶剂中的溶液, 再在 -70°C 反应 0.5 h, 水解, 加入 10 mL 二氯甲烷, 水洗, 干燥, ³¹P NMR 测定 **3** 和 **4** 的产率.

参 考 文 献

- [1] Biellman, J. F.; Ducep, J.-B., "Organic Reactions" Vol. 27, Ed. by Dauben, W. G., John Wiley, New York, 1982, p. 1.
 [2] Sturtz, G.; Lavielle, G., *Compt. Rend.*, **1965**, 261, 2679 [Chem. Abstr., **1965**, 63, 17947].
 [3] Lavielle, G., *C. R. Acad. Sci., Ser., C*, **1970**, 270, 86 [Chem. Abstr., **1970**, 72, 111184].
 [4] Lavielle, G.; Sturtz, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 1369 [Chem. Abstr., **1970**, 73, 55579].
 [5] Petrov, A. A.; Ionin, B. I.; Ignatyev, V. M., *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 15.
 [6] 袁承业, 张荣徐, 姚家昌, 化学学报, **1986**, 44, 1030.
 [7] Ahlbrecht, A.; Eichler, J., *Synthesis*, **1974**, 672.

Studies on Organophosphorus Compounds

XXV. The Effect of Solvents on the Regioselectivity of the Reaction of the Carbanion of Diethyl Allylphosphonate with the Aromatic Aldehydes

Yuan Cheng-Ye* Yao Jia-Chang Li Shu-Sen Ma Yi-Lin Zhong Xin-Mao
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

The reaction of the carbanion of diethyl allylphosphonate (**1**) with benzaldehyde (**2a**) and *p*-methylbenzaldehyde (**2b**) was reported. A series of solvents with different polarity was employed to study the effect of solvents on the regioselectivity of the reaction. It was observed that the reaction was kinetically controlled. It was also found that the reaction took place predominately on the α -position in THF, and that more γ -substituted product (**4**) was obtained than the α -substituted product (**3**) in *n*-pentane. With the addition of complexing agent, such as TMEDA or HMPT, the effect of solvents on the regioselectivity of the reaction decreased. The reaction of **1** with **2** gave only diethyl 4-hydroxyl-*trans*-phenylbutenyl-1-phosphonate (or diethyl 4-hydroxyl-*trans*-4'-methylphenylbutenyl-1-phosphonate) under various conditions.