

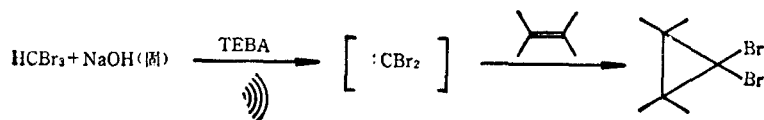
二溴卡宾产生方法的改进

许临晓* 陶凤岗 于同隐

(复旦大学化学系, 上海)






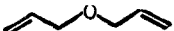

自 Doering^[1] 发现溴仿在叔丁醇钾作用下产生二溴卡宾的方法以来, 人们对此作了不少改进^[2-4]. 其中 Makosza 的相转移催化方法^[2], 因其反应条件温和而被广为采用. 但该方法后处理不够方便, 产率一般. 近年来, 有机声化学反应的研究进展十分迅速^[5]. 前文我们报道了在超声波作用下产生三员环卡宾^[6]和二氯卡宾^[7]的方法. 本文将讨论用超声波辐射和相转移催化相结合产生二溴卡宾的结果.

反应在固液相条件下进行, 用三乙基苄基氯化铵 (TEBA) 作为相转移催化剂. 当溴仿、粉末状氢氧化钠和烯烃与适当的溶剂及 TEBA 混合后, 经超声波辐射即可得到高产率的二溴卡宾与烯烃的加成产物. 反应结果 (表 1) 表明, 用超声波辐射与相转移催化结合法产生的二溴卡宾产率高, 某些反应接近定量, 这在二溴卡宾与烯烃的加成反应中是不多见的. 此外, 本法的反应速度快, 通常方法均需数小时, 但在超声波作用下, 反应可在 20—30 min 内完成. 由于采用了固液相反应条件, 后处理也相当简单.



据 Regen 等报道^[8], 在产生二氯卡宾的反应中, 用超声波辐射和机械搅拌相结合的方法, 对于微量反应体系 (<2 mmol) 可以得到相当满意的结果. 但对于现行产生二溴卡宾的反应, 如不加相转移催化剂, 由溴仿与氢氧化钠在烯烃存在下用超声波辐射 3 h, 仅得 40—50% 的二溴卡宾加成物. 实验结果表明, 机械搅拌对反应结果影响甚微, 未观察到 Regen 在二氯卡宾反应中出现的明显差异. 如果反应体系中既不加相转移催化剂, 也不施加超声波辐射, 反应混合物仅激烈搅拌 8 h, 产率更低. 这说明超声波辐射对于二溴卡宾的生成有明显的促进作用. 而当超声波辐射与相转移催化方法结合使用时, 则可产生比单独施加超声波辐射更佳的效果. 反应中 NaOH 与烯烃的用量比约为 3:1, 比 Regen 方法的比例要低得多. 烯烃用量一般为 0.05 mol, 但即使增加到 0.2 mol 时, 也未见产率有下降的趋势. 相转移催化剂的用量在 0.5—1% mol 时效果较好, 减少相转移催化剂的用量会导致产率下降, 且需延长反应时间. 这一用量与 Makosza 方法的用量相当, 但与我们为产生二氯卡宾^[7]所用的相转移催化剂用量相比, 约增加了 10 倍. 反应在溶剂二氯甲烷中进行较好, 如果以过量的溴仿兼作溶剂, 反应会过于激烈而难于控制. 如果以过量的烯烃作溶剂时, 反应物变得十分粘稠, 后处理困难. 与 Makosza 方法^[2] 一样, 在反应体系中加入少量乙醇对二溴卡宾的产生相当有利. Makosza 认为, 这与由季铵盐和烷氧根组成的离子对在有机相中的溶解度增大有关. 但在我们的固液相反应条件下, 乙醇的作用很可能是使 NaOH 固体表面产生少量的乙醇钠, 导致碱性增强, 从而有利于溴仿脱去质子生成三溴代碳负离子, 进一步发生 α -消除产生二溴卡宾.

表 超声波作用下二溴卡宾的产生及其与烯烃加成反应的结果

烯 烃	方法 ^{a)}	TEBA 用量 (mol%)	超声波辐射 时间(min)	反应温度 (°C)	溶 剂	产 物	分离产率 (%)
	A	0.9	25	30	CH ₂ Cl ₂	1	96
	B	0.9	20	30	CH ₂ Cl ₂		85
		0.1	30	30	CH ₂ Cl ₂		54
	C ^{b)}	0	180	50	苯		43
	D ^{b)}	0	(480) ^{c)}	50	甲苯		42
	A	0.7	25	30	CH ₂ Cl ₂	2	78
	B	0.7	30	30	CH ₂ Cl ₂		60
	A	0.9	20	30	CH ₂ Cl ₂	3	97
	B	0.7	30	30	CH ₂ Cl ₂		83
	C ^{b)}	0	180	50	苯		49
	D	0	(180) ^{c)}	60	甲苯		47
	A	0.9	25	30	CH ₂ Cl ₂	4	95
	B	0.9	25	30	CH ₂ Cl ₂		87
	D	0	(180) ^{c)}	60	甲苯		61
	A	0.9	25	30	CH ₂ Cl ₂	5	88
	B	0.9	20	30	CH ₂ Cl ₂	6	42 ^{d)}
	B	0.9	30	30	CH ₂ Cl ₂	7 8	80 ^{e)}



1



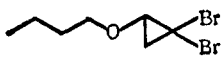
2



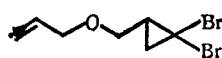
3



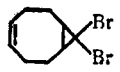
4



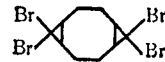
5



6



7



8

a) 各方法均以 NaOH 为碱。方法 A: CHBr₃ 过量; 方法 B: 烯烃过量; 方法 C: CHBr₃ 过量, 未加 TEBA; 方法 D: 未加 TEBA 及超声辐射。b) 括号中数字为激烈搅拌的时间。c) 反应中未加乙醇, 其余均加催化量乙醇。d) 仅分离二溴代物, 四溴代物在约 170°C 时分解, 未分离。e) 为 **7** 和 **8** 的总产率, **7**:**8** ≈ 3.3:1

用超声波辐射与相转移催化结合产生二溴卡宾的方法具有产率高, 反应时间短, 操作简单, 后处理方便等特点, 因而有一定的实用价值。

实 验

IR 用 Perkin-Elmer 983 型红外分光光度仪测得。¹H NMR 用 JNM-PMX 60SI(60 MHz)

核磁共振仪测得,以 TMS 为内标,CCl₄ 为溶剂。MS 用 Finnigan-MAT 4510 型 GC-MS 联合仪测定。GC 采用上海分析仪器厂的 102G 型气相层析仪,20% SE-30/Chromosorb W (60—80 目),8m×6.3mm 金属铝柱,热导检测,载气 H₂,超声波发生器采用上海超声波仪器厂的 OQ 250 型(250 W, 33 kHz, 高强度档)超声波清洗器。温度计未经校正。

超声波辐射下产生二溴卡宾及其与烯烃加成反应的一般步骤 将 25.2g(0.1 mol) 溴仿, 0.05 mol 烯烃, 12g(0.3 mol) 粉末状氢氧化钠及 25 mL CH₂Cl₂ 混合后置于超声波清洗器中, 使圆底烧瓶底部位于扬声器垂直上方约 0.5—1 cm 处, 水浴的液面略高于反应混合物液面, 加入 200 mg(0.9 mmol) TEBA 和 0.5—0.8 mL 无水乙醇。维持水浴温度 30°C 左右。经超声波辐射 20—25 min 后, 滤去无机物, 固体用 CH₂Cl₂ 洗涤数次。滤液除去溶剂后, 减压蒸馏得产物。反应结果及反应条件列于表 1 中。

产物 1—4 的物理常数及波谱数据均与文献值相符^[6b]。其余产物数据如下:

1, 1-二溴-2-丁氧基环丙烷(5)^[2]: b. p. 102—104°C/13 Torr, ν_{\max} (液膜): 3088(环丙基氢), 1051(O—C), 763, 707, 671 cm⁻¹. δ_H : 0.94(3H, t, $J=6$ Hz, CH₃), 1.10—2.05(6H, m, 环丙基及侧链 CH₂), 3.20—4.20(3H, m, OCH 和 OCH₂) ppm. m/z : 181, 179([M—CHBr]⁺, 6, 6%), 159([M—HBr—Br]⁺, 8), 57([n-Bu]⁺, 100), 41(22).

(2, 2-二溴环丙基)甲基烯丙基醚(6): b. p. 101—104°C/13 Torr, ν_{\max} (液膜): 3081(环丙基氢), 3014(=C—H), 1646(C=C), 1108(O—C), 990, 927, 684 cm⁻¹. δ_H : 1.31(1H, m, 环丙基 CH₂ 中与烷基呈顺式的质子), 1.50—2.05(2H, m, 环丙基处于同面的两个质子), 3.12(2H, d, $J\approx 5.4$ Hz, 与环相连接的 CH₂), 3.93(2H, d, $J\approx 4.6$ Hz, OCH₂C=), 4.90—5.36(2H, m, =CH₂), 5.36—6.20(1H, m, C—CH=) ppm. m/z : 215, 213, 211([M—CH₂CHCH₂O]⁺, 48, 100, 55%), 201, 199, 197([M—CH₂CHCH₂OCH₂]⁺, 5, 11, 6), 133, 131([M—HBr—CH₂CHCH₂]⁺, 57, 60), 51([M—2HBr—CH₂CHCH₂]⁺, 86).

9, 9-二溴双环[6.1.0]壬-4-烯(7)^[9]: b. p. 122—124°C/1 Torr, ν_{\max} (液膜): 3005(=C—H), 1650(C=C), 740, 700 cm⁻¹. δ_H : 1.30—1.90(4H, m, CH₂), 1.9—2.6(6H, m, CH₂C=和桥头质子), 5.50(2H, b, =CH) ppm. m/z : 282, 280, 278(M⁺, 0.73, 1.58, 0.77%), 201, 199([M—Br]⁺, 10, 10), 119([M—HBr—Br]⁺, 82), 91(86), 65(100).

5, 5, 10, 10-四溴三环[7.1.0.0^{4,6}]癸烷(8)^[10]: Syn 和 Anti-异构体未予分离。m. p. 172—177°C. ν_{\max} (KBr): 2984(桥头 C—H), 801, 747, 715 cm⁻¹. δ_H (CDCl₃): 1.2—2.1(8H, m, CH₂), 1.9—2.6(4H, m, 桥头质子) ppm. m/z : 375, 373, 371, 369([M—Br]⁺, 1.7, 10.7, 8.1, 2.3%), 293, 291, 289([M—HBr—Br]⁺, 4.0, 7.8, 3.9), 212, 210([M—HBr—2Br]⁺, 22, 19), 131([M—HBr—3Br]⁺, 58), 130([M—2HBr—2Br]⁺, 56), 129([M—3HBr—Br]⁺, 59), 91(67), 65(100).

本工作系国家自然科学基金和复旦科学基金联合资助的项目。承复旦大学测试中心

陆贵章, 万光楣同志协助测定 MS, 特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Doering, W. B.; Hoffmann, A. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 6162.
- [2] Makosza, M.; Fedorynski, M., *Synth. Commun.*, **1973**, *3*, 305; *Rocz. Chem.*, **1976**, *50*, 2223.
- [3] Landini, D., *Gazz. Chim. Ital.*, **1975**, *105*, 863.
- [4] Le Goaller, R.; Slaoui, S.; Pierre, J. L.; Luche, J. L., *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 1163.

- [5] 许临晓, 陶凤岗, 有机化学, **1986**, 415.
- [6] a) Xu, L.; Tao, F.; Yu, T., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 4231.
b) 许临晓, 陶凤岗, 于同隐, 化学学报, **1986**, 44, 1134.
- [7] 许临晓, 陶凤岗, 于同隐, 化学学报, **1988**, 46, 340.
- [8] Regen, S. L.; Singh, A., *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 1587.
- [9] Loozen, H. J.; Castenmiller, W. A.; Buter, E. J. M.; Buck, H. M., *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 2965.
- [10] Skattebøl, L., *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 1683.

An Improved Method for the Generation of Dibromocarbene

Xu Lin-Xiao* Tao Feng-Gang Yu Tong-Yin

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

Abstract

An improved method for the generation of dibromocarbene is developed which combines ultrasonication with phase-transfer catalysis in the reaction of bromoform with solid sodium hydroxide. High yields of 1, 1-dibromocyclopropane derivatives can be obtained in the presence of alkenes by this method in only 20—30 min and with more convenient purification process.