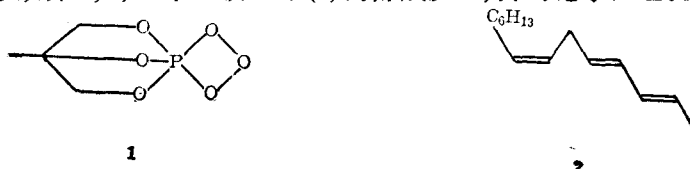


## 反,反,顺-2,4,7-十四碳三烯与单重态氧的反应

王夺元\* 周京石

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

Nugtern<sup>[1]</sup>等人关于不饱和脂肪酸经自动氧化生成少量具有生物活性的前列腺素类似物的报道, 为人工非酶仿生合成前列腺素开辟了新途径. Samuelsson<sup>[2]</sup>认为, 在生物体中合成前列腺素过程中生成的双环过氧化物, 类似于单重态氧与1,4-二烯反应的产物. Mihelich<sup>[3]</sup>等人通过对亚麻酸甲酯的光敏氧化反应, 分离出并从立体化学角度表征了所合成的前列腺素类似物. 本文报道1-甲基-4-磷-3,5,8-三氧双环[2.2.2]辛烷臭氧加合物(**1**)经热解产生的单重态氧, 与反,反,顺-2,4,7-十四碳三烯(**2**)的加成反应, 并讨论了反应机理.

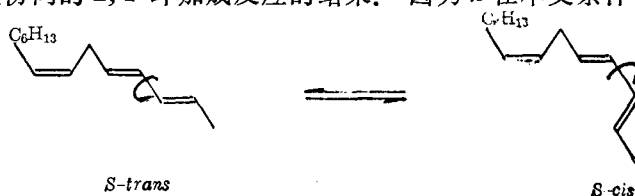


我们在合成**1**的前体1-甲基-4-磷-3,5,8-三氧双环[2.2.2]辛烷(**3**)时, 对文献方法<sup>[4]</sup>作了改进, 设计的塔式反应器可有效地排除反应中生成的氯化氢,**3**的产率可达74%<sup>[5]</sup>(文献值40%<sup>[6]</sup>). 其IR, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P NMR和MS数据与文献一致<sup>[6-9]</sup>. 按前文方法<sup>[10]</sup>由**3**合成**1**, 其 $\delta_{\text{HP}}$ (-5°C)为-5.79 ppm(以85%正磷酸为外标). 用红荧烯和1,3-二苯并呋喃等典型的单重态氧捕获剂证明,**1**在5°C时91%热分解为单重态氧.

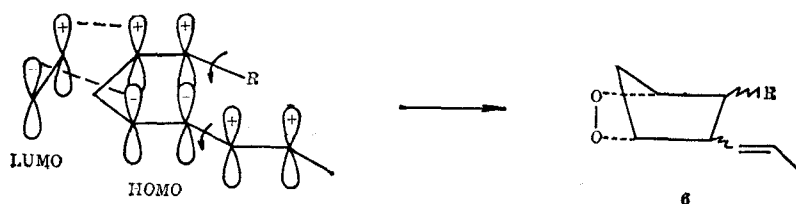
化合物**2**未见文献报道. 我们以反,反-2,4-己二烯-1-酸为原料, 经氢化锂铝, 三溴化磷<sup>[11]</sup>, 辛炔锂和二异丁基铝氢化物四步反应, 得到总产率为12%的**2**. **2**在氮气氛中稳定.



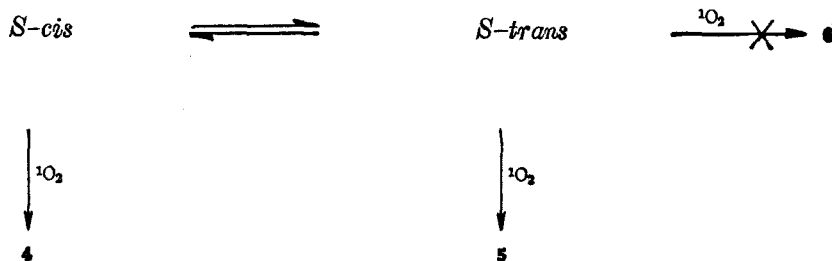
等摩尔**1**与**2**反应, 生成顺-2,5-桥过氧基-顺,顺-3,7-十四碳二烯(**4**)和反,反,顺-2,5,7-4-过氧化氢基-十四碳三烯(**5**). **4**和**5**的转化率分别为11和22%. 在**4**的<sup>1</sup>H NMR中有两组特征化学位移, 其一是4.20—4.80 ppm的多重峰, 系两个叔氢的贡献; 另一特征峰, (s, 5.80 ppm)是两个烯氢的贡献. 这表明两个烯氢在六元环中具有磁等同性, 在分子中具有局部对称因素的两个叔氢与两个烯氢所形成的二面角近似直角. 这证明化合物**4**是单重态氧与*S-cis*共轭双烯发生协同的1,4-环加成反应的结果. 因为**2**在本文条件下(5°C)存在下列平衡:



对于末端只含有氢或甲基的共轭双烯,在室温下,*S-trans* 构象占绝对优势(95%)<sup>[12]</sup>. 但本文结果显示,末端的长碳链基团可能使 *S-cis* 构象成分增加. 在 200 MHz <sup>1</sup>H NMR 谱上的 *S-cis* 异构体明显增值,使  $\delta$  5.38—6.04 ppm 范围内烯氢的数目缺少 2 个,而在 5.55—5.57 ppm 处出现  $J=6.40$  Hz 的一组多重峰. 这表明 *S-cis* 异构体的存在. 更直接的证据是,分离出的 **4** 占反应产物总量的三分之一. 此外,如果 **2** 的 *S-trans* 构象占绝对优势的话, *S-trans* 共轭双烯的部分分子轨道可与分离烯烃的分子轨道构成 1, 4-二烯的 HOMO, 它同单重态氧的 LUMO 有可能发生协同的环加成反应. 若使 1, 4-二烯的剩余  $\pi$  轨道同旋闭环 ( $4n$  体系), 则生成前列腺素类似物 **6**<sup>[13]</sup>. 但实验结果并非所料, 部分 *S-trans* 共轭双烯优先同单重态氧发生反应,



主要生成“ene”产物和类似于 Diels-Alder 的协同加成产物, 在反应产物中未检测到 **6** 或它的分解产物. 这证明, 化合物 **2** 在 *S-trans*  $\rightleftharpoons$  *S-cis* 的平衡中, 由于 *S-cis* 的增值使得与单重态氧反应的竞争能力增大, 从而使 **4** 成为主要产物之一. 这一反应过程可图示如下:



## 实 验

**仪器** IR 谱用 Nicolet FT-IR 20SX 仪测记, KBr 涂片; <sup>1</sup>H NMR 谱在 Varian EM360L 和 Varian XL-200 高分辨核磁仪上测定, 以 TMS 为内标, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂; <sup>31</sup>P NMR 在 Varian XL-200 高分辨核磁仪上测定, 以 85% 磷酸为外标; MS 谱用 Finnigan-4021 CGC-MS 仪测记, EI 70 eV; UV 谱在 Hitachi-340 仪上测记.

**试剂** 1, 1, 1-三羟甲基乙烷, 1-辛炔为 Aldrich 产品, 含量大于 98%; 叔丁基锂戊烷溶液 2.1 mol·dm<sup>-3</sup>, 二异丁基铝氢化物丁烷溶液 1.0 mol·dm<sup>-3</sup> (隔绝空气密封), 均为 Aldrich 产品. 红荧烯, 1, 3-二苯并呋喃亦系 Aldrich 产品, 含量大于 99%.

**2 的制备** 反, 反-2, 4-己二烯-1-酸经氢化锂铝还原得到相应醇(75%), 再经三溴化磷取代反应得 1-溴-反, 反-2, 4-己二烯<sup>[13]</sup> (37%). 在干燥氮气保护下, 将其加入由叔丁基锂同 1-辛炔反应生成的辛炔锂的四氢呋喃溶液中. 在 45°C 反应 22 h. 得到反, 反-2, 4-十四碳二烯-7-炔(90%). 然后, 用二异丁基铝氢化物选择性地还原炔键变成反, 反, 顺-2, 4, 7-十四碳三烯 (**2**) (49%). 四步总产率 12%. 该产物在氮气下稳定. b.p. 73—74°C/0.25 mmHg;  $\lambda_{\max}$

(正戊烷,  $\epsilon_{\max}$ ): 227.7 nm(11, 450);  $\nu_{\max}$ : 3020(w, =CH), 2860(s, CH), 1647(w, C=C), 992(m, CH=CHCH=CH), 720(m, CH=CH)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.88(3H, t), 1.28(8H, m), 1.72(3H, d), 2.03(2H, m), 2.80(2H, t), 5.38—5.44(2H, m,  $J=9.7\text{Hz}$ ), 5.55—5.57(2H, m,  $J=6.4\text{Hz}$ ), 5.99—6.04(2H, m,  $J=14.0\text{Hz}$ ) ppm;  $m/z$ : 192( $\text{M}^+$ , 5%) 及  $\text{M}^+-14$  的组峰。

**2** 与单重态氧的反应 0.39 g **2** (2.0 mmol) 溶于 5 mL 二氯甲烷, 预冷后加入 **1** (2.0 mmol) 的二氯甲烷溶液 ( $-78^\circ\text{C}$ )。在 30 min 内慢慢升至室温 ( $26^\circ\text{C}$ ), 并保持 30 min。然后, 除去二氯甲烷, 再用四氯化碳处理以除去膦化物, 得到黄色油状物 0.47 g。反应产物对硫氰化亚铁呈血红色阳性反应, 显示有过氧化物存在。粗产物用硅胶柱层析 (Florisil 80—100 目), 分别用正己烷, 正己烷—氯仿 (1:1, v/v) 和氯仿淋洗。正己烷淋出物是未反应的 **2** (0.21 g), 第二个淋出物是新化合物 **4** (0.05 g), 氯仿淋出物为 **5** (0.10 g)。

**4** 的结构表征数据  $\nu_{\max}$ : 3043(w, =CH), 2949, 2855(s, CH), 1035(m, C—O), 863(w, O—O), 729(m, =CH)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$ : 0.88(3H, t,  $J=7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.29(8H, m,  $(\text{CH}_2)_4$ ), 1.37(3H, d,  $J=8\text{Hz}$ ,  $\text{OCHCH}_3$ ), 1.80—2.20(2H, m, =CHCH<sub>2</sub>), 2.30—2.50(2H, m, =CHCH<sub>2</sub>CO), 4.20—4.80(2H, m, 叔氢), 5.30—5.50(2H, m,  $J=8.0\text{Hz}$ , CH=CH), 5.80(2H, s, 环上烯氢) ppm.  $m/z$  206( $[\text{M}-18]^+$ , 2%), 191( $[\text{M}-33]^+$ , 10) 及一系列  $\text{M}^+-14$  组峰。

**5** 的光谱数据:  $\nu_{\max}$ : 3427(br, OOH), 3027(w, =CH), 2957, 2855(s, CH), 1718(w, O—O 倍频), 1639(w, C=C), 1035(m, C—O), 973(m, CH=CHCH=CH), 858(w, O—O), 722(m, =CH)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.88(3H, t,  $J=7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.20—1.40(11H, m,  $(\text{CH}_2)_4$ , =CHCH<sub>3</sub>), 1.80—2.40(2H, m, =CCH<sub>2</sub>), 4.10—4.40(1H, m, 叔氢), 5.30—6.20(6H, m, CH=CHCH=CH, CH=CH)。

本工作系国家自然科学基金资助的项目。

**2** 的合成在美国芝加哥大学杨念祖教授指导下完成, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Nugtern, D. H.; Vonkenman, H.; Vandop, D. A., *RECUEIL*, **1967**, 86, 1237.
- [2] Samuelsson, B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3011.
- [3] O'Connor, D. E.; Mihelich, E. D.; Coleman, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3577.
- [4] Verkade, J. G.; Reynolds, L. T., *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 663.
- [5] 王夺元, 周京石, *化学通报*, **1987**, (1), 27.
- [6] Wandsworth, W. S., Jr.; Emmons, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 84, 610.
- [7] Verkade, J. G.; King, R. W., *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 948.
- [8] Kentamaa, H.; Euvqvist, J., *J. Org. Mass Spectrum*, **1980**, 15, 520.
- [9] Voorkees, K. J.; Hileman, F. D.; Smith, D. L., *J. Org. Mass Spectrum*, **1979**, 14, 459.
- [10] 王夺元, 何慧珠, 李琼瑶, 张麟华, 萧绪玲 *感光科学与光化学*, **1985**, (2), 37.
- [11] Mori, K., *Tetrahedron*, **1974**, 30, 3807.
- [12] Liu, R. S. H.; Turro, N. J., Jr.; Hammond, G. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3403.
- [13] Corey, E. J.; Shimoji, K.; Shih, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6425.

## Reaction of *trans, trans, cis*-2, 4, 7-Tetradecatriene with Singlet Oxygen

Wang Duo-Yuan\* Zhou Jing-Shi

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

### Abstract

The article described a new synthetic process of *trans, trans, cis*-2, 4, 7-tetradecatriene (**2**) and the reaction of **2** with singlet oxygen produced by thermal decomposition of 1-methyl-4-phospha-3, 5, 8-trioxabicyclo [2.2.2] octane (**1**) in dichloromethane at 5°C. According to the distribution of products, the reaction process appears existing as isomerized equilibration of **2** from *S-trans*  $\rightleftharpoons$  *S-cis* in which the conformer of *S-cis* reacts with singlet oxygen to form concerted Diels-Alder adduct competing with ene reaction product. It is implicated that the formation of *S-cis* conformer is more favourable in conjugated dienes containing long carbon chain terminal group than in those containing methyl or hydrogen.