

## 第五、六族元素的有机化合物 在有机合成中应用的研究

### XXXI. 应用稳定肿叶立德合成 $\beta$ -酮酸酯和 $\beta$ -二酮 的一种简便方法

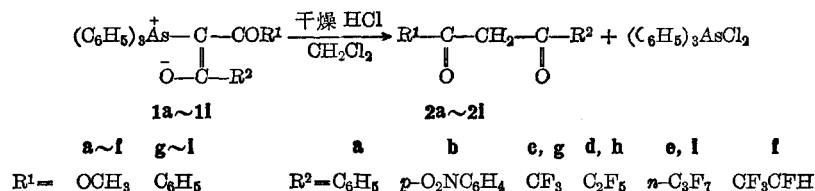
丁维钰\* 蔡文彭 新

(上海科学技术大学, 上海)

本文报道一种在温和条件下使稳定肿叶立德(**1**)砷-碳键断裂的方法, 从而合成了  $\beta$ -酮酸酯和  $\beta$ -二酮类化合物, 特别是相应的含氟化合物。该方法操作简便, 产物容易分离提纯, 得率较好。

黄耀曾等曾报道<sup>[1]</sup>在叶立德碳原子上带一个吸电子基团(如,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{COC}_6\text{H}_5$ , 和  $\text{CN}$ )的肿叶立德能顺利地与醛、酮发生反应; 但若该碳原子同时带两个吸电子基团, 则不能发生 Wittig 反应。本文报道稳定肿叶立德(**1**)在温和条件下砷-碳键断裂的一种方法, 从而合成了  $\beta$ -酮酸酯和  $\beta$ -二酮。

参照 Hendricksen<sup>[2]</sup>的方法, 将 **1** 溶于二氯甲烷, 通入过量的干燥  $\text{HCl}$  气体, **1a~1f** 在室温放置两天后反应完成, 而 **1g~1i** 反应立即完成, 生成  $\beta$ -酮酸酯和  $\beta$ -二酮, 得率均较好, 产物中除 **2a**, **2b** 和 **2g** 外, 其它都是新化合物。



所有产物的结构都经元素分析、红外光谱、核磁共振谱和质谱予以鉴定。从红外光谱中发现, **2b**, **2e**, **2g**, **2h** 和 **2i** 全部以烯醇式异构体存在; **2a**, **2c**, **2d** 和 **2f** 以酮式和烯醇式两种异构体同时存在, 两者的比例由  $^1\text{H}$  NMR 中对应峰的积分值估算。

值得指出,  $\beta$ -二羰基化合物的合成通常用 Claisen 缩合法, 但用于合成有含氟基团的  $\beta$ -二羰基化合物时, 得率较低<sup>[3]</sup>。有时产物不是单一的, 分离麻烦。而用上述方法, 条件温和, 操作简便, 产物容易提纯, 得率较好。

### 实 验

熔点、沸点均未经校正, 薄层层析用氧化铝, 碘蒸气显示。IR 用 Perkin-Elmer 580B 型

1984 年 12 月 8 日收到。前一报见本期 p. 255

仪, 固体样品用 KBr 压片, 液体样品用液膜测定.  $^1\text{H}$  和  $^{19}\text{F}$  NMR 用 EM360-L 核磁仪测定, 分别以 TMS 和 TFA 为内标和外标. MS 用 Finnigan-MAT 4510 型仪测定.

苯甲酰基亚甲基三苯基肿 (**3a**) 按文献[1c]制备, 甲氧羰基亚甲基三苯基肿 (**3b**) 按文献[1b]制备, 全氟酰氯 **4** 按文献[4]制备, 甲氧羰基-2, 3, 3, 3-四氟丙酰基亚甲基三苯基肿 (**1f**) 按文献[5]制备, 甲氧羰基全氟烷基甲酰基亚甲基三苯基肿 (**1c~1e**) 按文献[6]制备.

**甲氧羰基苯甲酰基亚甲基三苯基肿(1a)** 20g(53 mmol) **3b** 和 100mL 无水苯, 在氮气流下, 用油浴缓缓加热, 固体溶解后, 再冷至室温. 缓慢搅拌下, 滴加 3.37g(24mmol) 苯甲酰氯和 10mL 无水苯的混合液, 立即有白色沉淀产生. 加完后, 在室温继续搅拌 2h, 再在 50°C 搅拌 0.5h. 冷却后过滤, 滤渣用无水苯洗涤, 干燥后得 9g 氯化甲氧羰基甲基三苯基肿.

滤液减压抽去苯, 析出白色固体, 用甲醇-水重结晶, 得 10.3g 无色柱状晶体 **1a**. 产率 89%, m. p. 160~161°C.  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{As}$ (计算值: C, 69.71; H, 4.77. 实测值: C, 69.63; H, 4.77),  $\nu_{\max}$ : 1695, 1610, 1300 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 7.55~7.85(20H, m,  $4\times\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.22(3H, s,  $\text{OCH}_3$ )ppm.  $m/z$ : 482( $M^+$ ), 451, 423, 152(基峰).

**甲氧羰基-对硝基苯甲酰基亚甲基三苯基肿(1b)** 制备方法同 **1a**. 产率 98%, m. p. 193~194°C.  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NAs}$ (计算值: C, 63.76; H, 4.12. 实测值: C, 63.71, H, 4.17).  $\nu_{\max}$ : 1650, 1560, 1305 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 7.52~8.26(19H, m, Ar-H), 3.10(3H, s,  $\text{OCH}_3$ )ppm.  $m/z$ : 527( $M^+$ ), 496, 468, 152(基峰).

**苯甲酰基三氟乙酰基亚甲基三苯基肿(1g)** 在装有干冰冷凝器、搅拌器和滴液漏斗的三颈瓶中, 先通氮气干燥, 然后加入 4.24g(10mmol) **3a** 和 100mL 无水苯. 搅拌使固体溶解后, 由导管徐徐通入 0.66g(5mmol) 全氟乙酰氯, 有白色沉淀产生. 室温搅拌 2h, 过滤. 滤液浓缩至 10mL 左右. 用硅胶柱层析分离, 由 1:3 正己烷-苯淋洗液浓缩得 1.9g 淡黄色结晶 **1g**. 产率 73%, m. p. 129~130°C.  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{O}_2\text{As}$ (计算值: C, 64.61; H, 3.84. 实测值: C, 64.64; H, 3.79).  $\nu_{\max}$ : 1610, 1565 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 7.30~7.96(20H, m,  $4\times\text{C}_6\text{H}_5$ )ppm.  $\delta_{\text{F}}$ : -8.8(3F, s,  $\text{CF}_3$ )ppm.  $m/z$ : 520( $M^+$ ), 451, 152, 105(基峰).

**苯甲酰基-2, 2, 3, 3, 3-五氟丙酰基亚甲基三苯基肿(1h)** 制备方法同 **1g**. 产率 70%, m. p. 131.5~132°C.  $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{F}_5\text{O}_2\text{As}$ (计算值: C, 61.05; H, 3.50. 实测值: C, 61.21; H, 3.45).  $\nu_{\max}$ : 1610, 1540 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 7.25~8.00(20H, m,  $4\times\text{C}_6\text{H}_5$ )ppm.  $\delta_{\text{F}}$ : 3.2(3F, s,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ), 35.2(2F, s,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ )ppm.  $m/z$ : 570( $M^+$ ), 451, 152, 105(基峰).

**苯甲酰基-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-七氟丁酰基亚甲基三苯基肿(1i)** 制备方法同 **1g**. 产率 83%, m. p. 146~147°C.  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{F}_7\text{O}_2\text{As}$ (计算值: C, 58.06; H, 3.23. 实测值: C, 58.04; H, 3.21).  $\nu_{\max}$ : 1590, 1545 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 7.53~8.13(20H, m,  $4\times\text{C}_6\text{H}_5$ )ppm.  $\delta_{\text{F}}$ : 2.0(3F, t,  $J=9\text{Hz}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ), 32.3(2F, q,  $J=9\text{Hz}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2$ ), 46.2(2F, s,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ )ppm.  $m/z$ : 620( $M^+$ ), 451, 152, 105(基峰).

**苯甲酰基乙酸甲酯(2a)** 1.45g(3mmol) **1a** 溶于 5mL 无水二氯甲烷, 通入过量干燥 HCl 气体, 密闭. 室温放置两天后, 抽去溶剂, 减压蒸馏, 得 0.45g 具有香味的无色透明液体 **2a**. 产率 84%, b. p. 90°C/3Torr.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (计算值: C, 67.42; H, 5.62. 实测值: C, 67.38; H, 5.57).  $\nu_{\max}$ : 3420, 1745, 1690, 1610, 1270 $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 3.65(2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 3.85, 3.75, (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 5.30(1H, s,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 8.00~8.53(5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 12.50(1H, s, OH)ppm.  $m/z$ : 178( $M^+$ ), 147, 105(基峰).

蒸馏后的 1.03g 残渣用二氧六环重结晶, 得 0.85g 无色针状晶体, 羟基氯化三苯基肿

$\langle C_6H_5 \rangle_3As(OH)Cl$ . m. p. 172~173°C 文献值<sup>[2]</sup>160~172°C,  $C_{18}H_{16}OClAs$ (计算值: C, 60.25; H, 4.46. 实测值: C, 60.31; H, 4.45).

对硝基苯甲酰基乙酸甲酯(2b) 制备方法同 2a, 产率 79%, m. p. 102.5~103°C.  $C_{10}H_6O_5N$ (计算值: C, 53.81; H, 4.04. 实测值: C, 53.88; H, 4.05).  $\nu_{max}$ : 3105, 1670, 1635, 1600, 1260 $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 3.89(3H, s,  $OCH_3$ ), 5.82(1H, s,  $CH=C$ ), 8.0~8.5(4H,  $A_2B_2$ ,  $C_6H_4$ ), 12.79(1H, s, OH)ppm.  $m/z$ : 223( $M^+$ ), 191, 150(基峰).

1, 1, 1-三氟-2-酮丁酸甲酯(2c) 制备方法同 2a. 产率 78%, b. p. 101°C.  $C_5H_5O_3F_3$ (计算值: C, 35.29; H, 2.94. 实测值: C, 35.41; H, 2.94).  $\nu_{max}$ : 3450~2800, 1780, 1745, 1680, 1660, 1200 $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 3.83(3H, s,  $OCH_3$ ), 5.70(1H, s,  $CH=C$ ), 11.95(1H, s, OH)ppm.  $\delta_F$ : -2.0, 2.0(3F, s,  $CF_3$ )ppm.  $m/z$ : 170( $M^+$ ), 139, 101, 69(基峰). 烯醇式: 酮式 = 4:1.

1, 1, 1, 2, 2-五氟-3-酮戊酸甲酯(2d) 制备方法同 2a. 产率 76%, b. p. 122°C.  $C_6H_5O_3F_5$ (计算值: C, 32.73; H, 2.27. 实测值: C, 32.80; H, 2.30).  $\nu_{max}$ : 3500~2700, 1765, 1745, 1670, 1640, 1200 $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 3.89(2H, s,  $CH_2$ ), 3.91(3H, s,  $OCH_3$ ), 5.75(1H, s,  $CH=C$ ), 12.20(1H, s, OH)ppm.  $\delta_F$ : 5.2, 6.5(3F, s,  $CF_3CF_2$ ), 46.8, 46.0(2F, s,  $CF_3CF_2$ )ppm.  $m/z$ : 220( $M^+$ ), 189, 119, 69(基峰). 烯醇式: 酮式 = 8:1.

1, 1, 1, 2-四氟-3-酮戊酸甲酯(2f) 制备方法同 2a. 产率 85%, b. p. 158.5°C.  $C_6H_5O_3F_4$ (计算值: C, 35.64; H, 2.97. 实测值: C, 35.63; H, 3.07).  $\nu_{max}$ : 3500~2800, 1765, 1740, 1680, 1650, 1200 $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 3.34(3H, s,  $OCH_3$ ), 3.41(2H, s,  $CH_2$ ), 4.97(1H, d-q,  $J_{FH}=48Hz$ ,  $J_{F^*F}=8Hz$ ,  $J_{F^*H}=6Hz$ ,  $C^1F_3C^2FH$ ), 5.20(1H, s,  $CH=C$ ), 11.5(1H, s, OH)ppm.  $\delta_F$ : -1.0(3F, d-d,  $J_{F^*F}=12Hz$ ,  $J_{FH}=8Hz$ ,  $C^1F_3C^2FH$ )\*, 1.0(3F, d-d,  $J_{F^*F}=12Hz$ ,  $J_{FH}=6Hz$ ,  $CF_3CFH$ )\*\*, 110(1F, d-q,  $J_{FH}=48Hz$ ,  $J_{F^*F}=12Hz$ ,  $CF_3CFH$ )\*, 130(1F, d-q,  $J_{FH}=48Hz$ ,  $J_{F^*F}=12Hz$ ,  $CF_3CFH$ )\*\*ppm.  $m/z$ : 202( $M^+$ ), 182, 171, 203( $M^++1$ , 基峰). 烯醇式: 酮式 = 5:9.

1, 1, 1-三氟-4-苯基-2, 4-丁二酮(2g) 0.4g(0.73mmol) 1g 溶于 3mL 无水二氯甲烷, 通入干燥的 HCl 气体, 反应立即发生并放热. 经薄板层析鉴定, 反应已进行完全. 除去溶剂后, 减压蒸馏, 馏出物收集于干冰-酒精冷阱内, 得 0.16g 无色晶体 2g. 产率 96%, m. p. 34~35°C.  $C_{10}H_7O_3F_3$ (计算值: C, 55.56; H, 3.24. 实测值: C, 55.56; H, 3.34).  $\nu_{max}$ : 1610, 1580, 1220, 1130 $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 7.20~8.02(5H, m,  $C_6H_5$ ), 6.55(1H, s,  $CH=C$ ), 14.15(1H, s, OH)ppm.  $\delta_F$ : -2.6(3F, s,  $CF_3$ )ppm.  $m/z$ : 216( $M^+$ ), 147, 105, 69(基峰).

1, 1, 1, 2, 2-五氟-5-苯基-3, 5-戊二酮(2h) 制备方法同 2g. 产率 77%, b. p. 215°C.  $C_{11}H_7O_3F_5$ (计算值: C, 49.62; H, 2.63. 实测值: C, 49.62; H, 2.63).  $\nu_{max}$ : 1610, 1210, 1130 $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 7.22~8.00(5H, m,  $C_6H_5$ ), 6.60(1H, s,  $CH=C$ ), 14.70(1H, s, OH)ppm.  $\delta_F$ : 2.5(3F, s,  $CF_3CF_2$ ), 44.3(2F, s,  $CF_3CF_2$ )ppm.  $m/z$ : 266( $M^+$ ), 147, 69, 105(基峰).

1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-七氟-6-苯基-4, 6-己二酮(2i) 制备方法同 2g. 产率 75%, b. p. 195°C.  $C_{12}H_7O_2F_7$ (计算值: C, 45.57; H, 2.22. 实测值: C, 45.88; H, 2.33).  $\nu_{max}$ : 1605, 1230, 1125 $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 7.25~8.02(5H, m,  $C_6H_5$ ), 6.62(1H, s,  $CH=C$ ), 12.90(1H, s, OH)ppm.  $\delta_F$ : 2.8(3F, t,  $J=9Hz$ ,  $CF_3CF_2$ ), 43.8(2F, q,  $J=9Hz$ ,  $CF_3CF_2CF_2$ ), 48.5

\* 酮式异构体的化学位移值.

\*\* 烯醇式异构体的化学位移值.

(2F, s,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ )ppm.  $m/z$ : 316( $M^+$ ), 147(基峰), 105, 69.

中国科学院科学基金资助的课题.

### 参 考 文 献

- [1] (a) 黄耀曾, 丁维钰, 郑焕盛, 化学学报, **1965**, *31*, 38;  
(b) 黄耀曾, 戴行义, 丁维钰, 陈良, 杜学梅, 王绮文, 化学学报, **1978**, *36*, 216;  
(c) 丁维钰, 郑焕盛, 沈文耀, 黄耀曾, 高等学校自然科学学报(化学化工版), (试刊) **1985**, 540;  
(d) 黄耀曾, 邢宜德, 施莉兰, 林芳乐, 徐元耀, 化学学报, **1981**, *39*, 348.
- [2] Hendrickson, H. B.; Spenger, R. E.; Sims, J. J., *Tetrahedron*, **1963**, *19*, 707.
- [3] (a) 黄维垣, 张龙庆, 胡昌明, 化学学报, **1983**, *41*, 725;  
(b) Scribner, W. G., *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 1696.
- [4] Miller, W. T.; Bergman, E., Jr.; Fainberg, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 4161.
- [5] Huang, Y.-Z.; Ding, W. -Y.; Cai, W.; Ma, J. -J.; Wang, Q. -W., *Scientia Sinica*, **1981**, *24*, 189.
- [6] 黄耀曾, 沈廷昌, 陈国敦, 王肇卿, 化学学报, **1980**, *37*, 47.

## Studies on the Application of Elemento-organic Compounds of the Fifth and Sixth Groups in Organic Syntheses

### XXXI. A Facile Synthesis of $\beta$ -Ketoesters and $\beta$ -Diketones via Stabilized Arsonanes

Ding Wei-Yu\* Cai Wen Peng Xin

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

#### Abstract

The synthesis of  $\beta$ -ketoesters and  $\beta$ -diketones via the cleavage of As—C bond of stabilized arsonane **1** under mild condition was reported. Arsonium ylide **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was treated with anhydrous hydrogen chloride at room temperature,  $\beta$ -ketoesters **2a~2f** were formed after two days and  $\beta$ -diketones **2g~2i** immediately. The products could be easily separated and purified, and the yields were fair to good. Thus, this method provides a facile synthesis of the title compounds, especially for fluorinated  $\beta$ -ketoesters and  $\beta$ -diketones.