

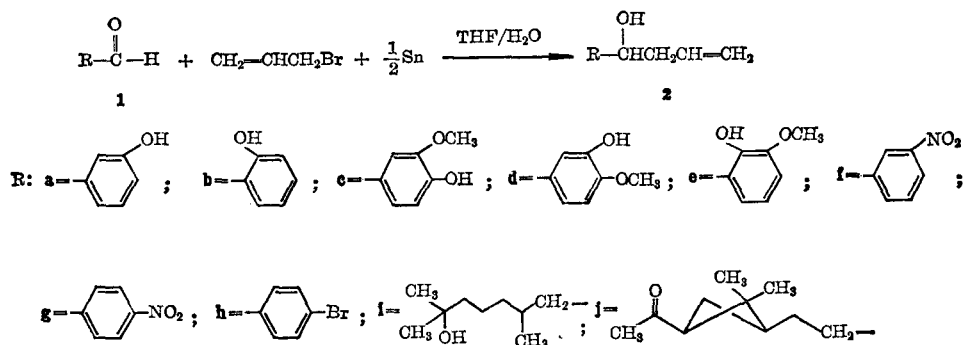
烯丙基溴与锡和醛的选择性加成反应

吴世暉* 朱天民

(复旦大学化学系, 上海)

Yamamoto 等^[1]曾报道烯丙基型的锡有机化合物可与羰基化合物进行亲核加成反应,得到高烯丙基型的醇。他们还发现此反应具有立体选择性。此后又发现这个反应可以被溶剂中的微量水所催化,使反应加速进行^[2,8]。这些结果促使我们进一步探讨当醛分子中含有羟基、酚基、硝基、卤素等各种不同的反应活性基团时,与烯丙基锡进行的反应。希望找到一种用传统的 Grignard 试剂无法直接进行的烯丙基化反应。

我们选择了间和邻羟基苯甲醛、间和对硝基苯甲醛、对溴苯甲醛、7-羟基-3, 7-二甲基辛醛等化合物作反应底物, 在金属锡粉存在下使羰基化合物与烯丙基溴反应。结果都得到了相应的高烯丙基醇。



在使用脂肪醛进行反应时,产率在 80—90%,用芳香醛时为 60—80% 之间。一般情况下若在醛分子中含有羟基时,通过 Grignard 试剂合成 **2** 时,需要保护已有的羟基,再使烯丙基溴化镁与醛加成,反应完毕后再除去保护基团^[4]。而用本文方法进行反应可一步进行,不仅路线短、产率高,更不需要无水、无氧等严格的反应条件。这是本方法的一个特点。

由于 Grignard 试剂能和硝基反应生成肼, 因此含有硝基的芳香醛无法用 Grignard 试剂进行烷基化反应, 而我们用锡有机化合物进行烯丙基化时却可以选择性地与醛的羰基反应而不与硝基作用, 实现了用 Grignard 试剂无法进行的硝基芳香醛的烯丙基亲核加成反应, 同样对含卤素的芳香醛也得到了令人满意的结果。

由于 Grignard 试剂活性较强, 进行反应时很难区别醛与酮的羰基。但在本方法中, 烯丙基可以选择性地加到醛的羰基上而不与酮的羰基作用。例如从 **1j** 以 79% 的产率得到了 **2j**。这又提供了在醛基和酮基同时存在下, 可以选择性地与醛的羰基反应而不影响酮的羰基。

反应可以在室温或 60°C 进行, 产物除 **2a** 和 **2g** 外都是新化合物. 它们的结构都经碳氢元素分析、IR、¹H NMR、MS 加以确证.

1987年3月26日收到。

表1 用烯丙基溴与锡进行芳香醛和脂肪醛的烯丙基化反应

产物	步骤 反应时间/温度 (h/°C)	产率 ^a (%)	m. p. (°C) ^b 或 b. p. (°C/mmHg)	分子式 ^c 或文献 中 m. p. (°C) 或 b. p. (°C/mmHg)	IR ^d (cm ⁻¹) —OH 和 C=C	δ_H (CDCl ₃ /TMS) ^e (ppm)	MS (70 eV) ^f m/z (%)
2a	A 4/60	79	109.5—110	107—109 ^[4]	3300, 1630	2.4(2H, t, $J=6$ Hz), 3.9(1H, s, OH), 4.6(1H, t, $J=6$ Hz), 4.8—5.2(2H, m), 5.3—6.0(1H, m), 6.5—7.3(4H, m), 8.0(1H, s, OH)	
2b	A 4/60	70	oil	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	3360, 1635	2.5(2H, t, $J=7$ Hz), 3.4(1H, s), 4.8(1H, t, $J=7$ Hz), 4.9—5.3(2H, m), 5.4—6.1(1H, m), 6.5—7.3(4H, m), 8.0(1H, s, OH)	146[M-18] ⁺ (100)
2c	A 4/60	58	118.5—119.5	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3400, 1640	1.6(1H, br.s), 2.1(2H, q, $J=6$ Hz), 3.9(3H, s), 4.1(1H, m), 4.7—5.1(2H, m), 5.6(1H, s), 5.4—6.0(1H, m), 6.5—6.9(3H, m)	177[M-17] ⁺ (13.2), 176[M-18] ⁺ (100)
2d	A 4/60	51	oil	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3400, 1630	2.1(1H, m), 2.5(2H, t, $J=6$ Hz), 3.8(3H, s), 4.6(1H, t, $J=6$ Hz), 4.8—5.3(2H, m), 5.7(1H, s), 5.4—6.3(1H, m), 6.4—7.1(3H, m)	177[M-17] ⁺ (100)
2e	A 4/60	55	oil	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3500, 1630	2.5(2H, t, $J=7$ Hz), 3.0(1H, br. s), 3.8(3H, s), 0.9(1H, t, $J=7$ Hz), 5.0—5.2(2H, m), 5.5—6.2(1H, m), 6.7—7.0(3H, m)	176[M-18] ⁺ (100)
2f	B 4/60	90	oil	C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N	3400, 1635	2.5(2H, t, $J=7$ Hz), 3.3(1H, br.s), 4.6—5.4(3H, m), 5.4—6.1(1H, m), 7.2—8.0(4H, m)	152[M-41] ⁺ (100)
2g	B 4/60	89	oil	128/0.001 ^[5]	3400, 1640	2.4(2H, t, $J=6$ Hz), 3.5(1H, br.s), 4.6—5.3(3H, m), 5.3—6.0(1H, m), 7.3—8.1(4H, m)	
2h	A 4/60	80	oil	C ₁₀ H ₁₁ OBr	3350, 1635	2.0(1H, br. s), 2.5(2H, t, $J=7$ Hz), 4.7(1H, t, $J=7$ Hz), 4.8—5.3(2H, m), 6.1—6.4(1H, m), 7.1—7.5(4H, m)	211[M+2-17] ⁺ (94.3), 209[M-17] ⁺ (100)
2i	A 2/r. t.	91	103—105/3	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	3350, 1640	0.7—2.4(22H, m), 3.4—3.9(1H, m, H—C—O), 4.1—5.9(3H, m, H ₂ C=CH—)	196[M-18] ⁺ (0.9), 41(100)
2j	A 2/r. t.	80	72/4	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	3450, 1630, 1695(C=O)	0.8(3H, s), 0.9—1.2(3H, m), 1.3(3H, s), 2.0(3H, s), 1.5—2.4(6H, m), 2.7(1H, t, $J=8$ Hz), 3.2—3.7(1H, m), 4.7—5.2(2H, m), 5.4—6.0(1H, m)	211[M+1] ⁺ (1.4), 43(100)

a. 以1的用量计算产物2的产率。

c. 元素分析的误差为: C \pm 0.46, H \pm 0.31, N \pm 0.23。

e. 于JNM-PMX(60 MHz, JEOL)仪测定。

g. 用柱色谱纯化分离。

b. 温度计未校正,用MP-S3微量熔点测定仪测定。

d. 于IR-408(岛津)仪测定。

f. 于Finnagin-Mat 4510 仪测定。

实 验

步骤 A (以间羟基苯甲醛为例) 将 1.22 g (10 mmol) 间羟基苯甲醛 (**1a**), 1.2 g (10 mmol) 烯丙基溴, 0.6 g (5 mmol) 锡粉和 30 mL (5:1) 四氢呋喃与水的混合物混合均匀。在搅拌下加入 5 mL ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 氢溴酸。反应混合物于 60°C 激烈搅拌 4 h 后, 除去溶剂, 用饱和食盐水处理残留物并用乙醚萃取。干燥并除去乙醚后, 有机物用快速柱层析纯化。得 1.3 g 产物 **2a**, 产率 79%; m. p. $109.5\text{--}110^\circ\text{C}$ (文献值: $107\text{--}109^\circ\text{C}^{[5]}$)。 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (计算值: C, 73.15; H, 7.37。实测值: C, 72.97; H, 7.44)。 ν_{max} : 3300(s), 1630(w) cm^{-1} 。 δ_{H} (CDCl_3/TMS): 2.4 (2H, t, $J=6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$), 3.9 (1H, s, OH), 4.6 (1H, t, $J=6 \text{ Hz}$, $\text{HC}-\text{O}$), 4.8—5.2 (2H, m, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.3—6.0 (1H, m, $\text{CH}=\text{C}$), 6.5—7.3 (4H, m, 苯环质子), 8.0 (1H, s, OH) ppm。

步骤 B (以对硝基苯甲醛为例) 将 1.2 g (10 mmol) 烯丙基溴, 0.6 g (5 mmol) 锡粉和 30 mL (5:1) 四氢呋喃与水的混合物混合均匀。在搅拌下加入 0.5 mL ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 氢溴酸。此反应混合物于 60°C 搅拌 2 h。加入 1.5 g (10 mmol) 对硝基苯甲醛 (**1g**) 于 5 mL THF 中的溶液, 再搅拌 4 h。反应混合物按步骤 A 方法处理, 回收起始原料对硝基苯甲醛 0.36 g, 得 1.3 g 产物 **2g**, 产率 89%。 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (计算值: C, 62.17; H, 5.74; N, 7.25。实测值: C, 62.04; H, 5.47; N, 7.02)。 ν_{max} : 3400(m), 1640(m) cm^{-1} 。 δ_{H} (CDCl_3/TMS): 2.4 (2H, t, $J=6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$), 3.5 (1H, br. s, OH), 4.6—5.3 (3H, m, $\text{C}=\text{CH}_2$ 和 $\text{HC}-\text{O}$), 5.3—6.0 (1H, m, $\text{CH}=\text{C}$), 7.3—8.1 (4H, m, 苯环质子) ppm。

参 考 文 献

- [1] Yamamoto, Y.; Yatagai, H.; Naruta, Y.; Maruyama, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7107.
- [2] Nokami, J.; Otera, J.; Sudo, T.; Okawara, R., *Organometallics*, **1983**, *2*, 191.
- [3] Mukaiyama, T.; Harada, T., *Chem. Lett.*, **1981**, 1527.
- [4] Bruce, J. M.; Creed, D.; Dawes, K., *J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 2244.
- [5] Konig, K.; Neumann, W. P., *Tetrahedron Lett.*, **1967**, *18*, 495.

Selective Allylation of Aldehydes by Allyl Bromide and Tin

Wu Shi-Hui* Zhu Tian-Min

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

Abstract

By using allyl bromide and tin powder in THF in the presence of a small amount of water, a selective allylation of aldehyde containing functional groups reactive toward Grignard reagents such as hydroxyl, phenolic hydroxyl, aromatic nitro and keto groups within the molecule can be achieved. The various substrate used are shown in the Chinese Text. The yield for aliphatic and aromatic aldehydes are in the range of 80—90% and 50—80% respectively.