

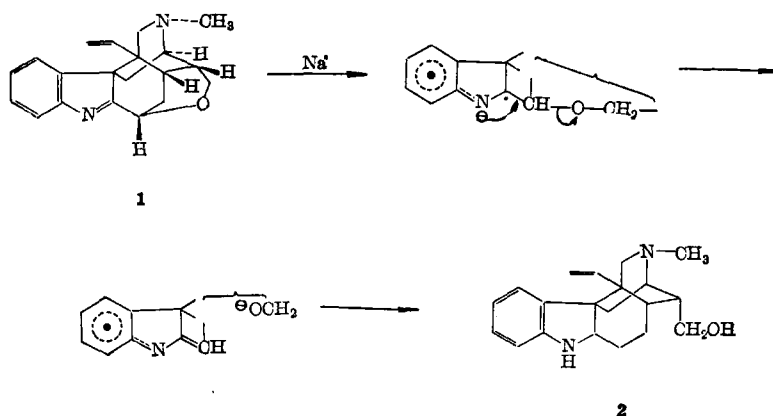
## $\beta$ -芳亚胺基醚还原裂解研究

刘铸晋\* 顾惠娟 许关荣

(中国科学院上海有机化学研究所)

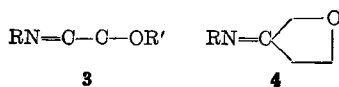
各种不同的  $\beta$ -亚胺基醚体系在沸腾的无水乙醇中用金属钠还原时有着不同的反应结果。 $\beta$ -芳亚胺基醚能被还原裂解, 而  $\beta$ -脂肪族亚胺不发生反应。在  $\beta$ -亚胺基醚体系的合成中, 分子筛是一种很好的缩合催化剂, 可以用来催化合成一些空间障碍大的 Schiff 碱。

刘铸晋等<sup>[1,2]</sup>在测定钩吻素子 **1** 结构时发现, **1** 能被钠-醇还原裂解, 亚胺基  $\beta$  位的醚键发生断裂, 生成还原裂解产物双氢钩吻醇 **2**。其反应机理可能是一种自由基-阴离子反应, 类似于苄基醚的还原断裂, 如图式 1 所示:



图式 1

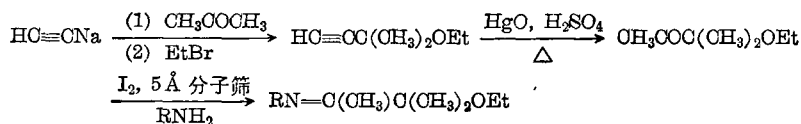
反应的关键一步是一个单电子加成于 **1** 的碳氮双键上, 生成一个阴离子基, 接着发生  $\beta$  键的断裂及质子化。为进一步探讨这一反应的应用范围, 我们合成了一系列具有各种亚胺体系的模型化合物, 并研究它们在钠-醇溶液中的反应情况, 这些模型化合物是一系列的 Schiff 碱(**3**, **4**)。



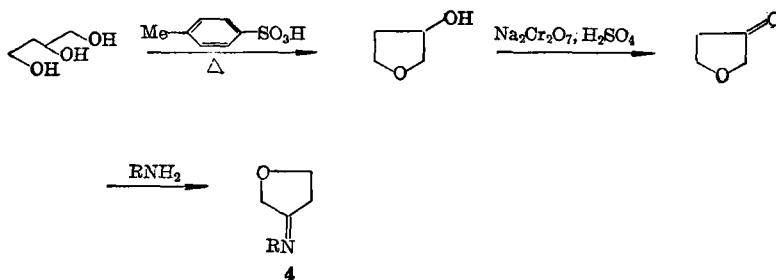
这些 Schiff 碱的合成路线如图式 2 所示:

1982 年 8 月 18 日收到, 修改稿于 1983 年 9 月 8 日收到。许关荣系 1982 届研究生, 现在常州化工研究所工作。

\* 通讯联系人。



3

R: a—  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ; b—  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ; c—  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ; d—  $\text{cy-C}_6\text{H}_{11}$ 

4

R: a—  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; b—  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ; c—  $\text{cy-C}_6\text{H}_{11}$ 

图式 2

在酮胺缩合反应中, 常用的催化剂包括质子酸 (如  $\text{HOAc}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 或 Lewis 酸 (如  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{POCl}_3$  等.) 但是对于象 3-甲基-3-乙氧基丁酮-[2] 那样空间障碍较大的甲基酮与一些碱性弱的芳胺类的缩合, 以 CaA 型 5 Å 条状分子筛作催化剂可得到比较满意的结果。

化合物 4a, 4b, 4c 不稳定, 很易发生开环聚合反应<sup>[3]</sup>. Brown 等<sup>[4]</sup>归因于环外  $\text{N}=\text{C}$  双键的张力较大, 而 Mukaiyama 等<sup>[5]</sup>则认为这类化合物的芳香环体系的拉电子效应增加了  $\text{C}=\text{N}$  键的不稳定性, 当 N 上接有脂肪族取代基时, 供电子的烷基可提高它们的稳定性. 实际上, 这类化合物在酸、热及空气中氧的影响下都很易发生开环聚合反应。

上述 Schiff 碱的合成条件和得率见表 1.

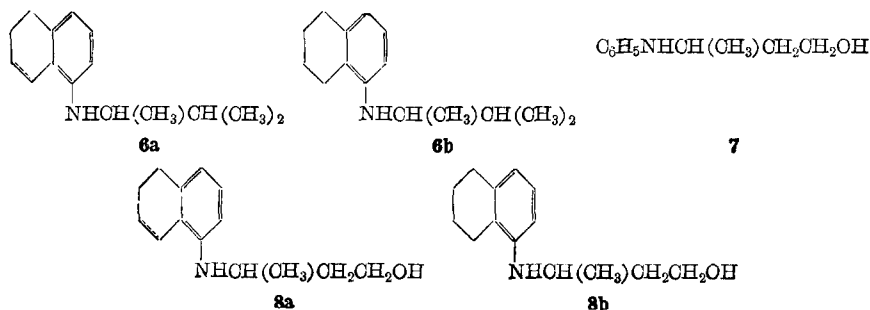
表 1 Schiff 碱的合成条件和得率

(The synthetic conditions and yields of Schiff bases)

化合物 (Compounds)	酮胺摩尔比 (Ketone-Amine mole ratio)	反应条件 (Reaction conditions)	b. p. (°C/Torr)	得率 (Yield, %)
3a	1.21	5 Å 分子筛, AcOH, 干苯中回流 28 h	114/0.15	45.5
3b	0.91	5 Å 分子筛, $\text{I}_2$ , 干甲苯中回流 40 h	134/0.05	76.3
3c	1.00	5 Å 分子筛, $\text{I}_2$ , 干甲苯中回流 34.5 h	118/0.1	51.5
3d	1.05	5 Å 分子筛, $\text{I}_2$ , 干甲苯中回流 34.5 h	130/8.0	53.8
4a	1.00	无水 $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0°C	104/1.0	32.0
4b	2.00	100°C, 10~15 min	145~147/1.0	24.3
4c	1.00	无水 $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0°C	层析	58.0

各种不同的 *N*-取代亚胺体系, 在过量的无水乙醇中, 用钠还原时,  $\beta$ -芳亚胺基醚类都发生还原裂解, 生成相应的还原裂解产物; *N*-吡啶环的亚胺基醚生成树脂状的聚合物; *N*-烷基取代的亚胺不发生反应, 回收原料。这些结果和我们所设想的反应机理相符合, 说明  $\beta$ -芳亚胺基醚的还原裂解反应有一定的普遍性。

化合物 **3a** 用钠-醇还原时, 还生成  $\text{N}=\text{C}$  键还原的副产物 *N*-(1, 2-二甲基-2-乙氧基丙基)对甲苯胺。钠-醇还原结果(反应物, 还原产物, 亚胺-钠摩尔比, 得率)如下: **3a**, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCHMeCH}(\text{Me})_2$  (**5a**) 和 *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCHMeC}(\text{Me})_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (**5b**), 0.18, 37.9%; **3b**, *N*-(1, 2-二甲基-丙基)-7, 8-二氢- $\alpha$ -萘胺 (**6a**) 和 *N*-(1, 2-二甲基-丙基)-5, 6, 7, 8-四氢- $\alpha$ -萘胺 (**6b**), 0.18, 28.7%; **3c**, 得树脂状聚合物; **3d**, 回收原料; **4a**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 0.08, 62.4%; **4b**, *N*-(3-正丁醇基)-7, 8-二氢- $\alpha$ -萘胺 (**8a**) 和 *N*-(3-正丁醇基)-5, 6, 7, 8-四氢- $\alpha$ -萘胺 (**8b**), 0.10, 39.6%; **4c**, 回收原料。



## 实 验

本工作采用的测试仪器有: ZeiB-specord 红外光谱仪(液膜), EM-360 核磁共振仪(60 MHz), GC-MS-4021 型色质联用仪。

3-甲基-3-乙氧基丁炔, 3-甲基-3-乙氧基丁酮-[2], 3-羟基四氢呋喃, 四氢呋喃酮-[3]分别参照文献方法合成<sup>[9~9]</sup>。

### *N*-(1, 2-二甲基-2-乙氧基丙叉)对甲苯胺(**3a**)<sup>[10~12]</sup>

将 23.4 g (0.18 mol) 3-甲基-3-乙氧基丁酮-[2]、16.05 g (0.15 mol) 对甲苯胺、70 mL 干苯、0.5 mL 醋酸和 70 g 经活化的 CaA 型 5 Å 分子筛加于装有分水器的反应瓶中, 回流 28 h, 得红棕色液体。分去分子筛, 减压蒸除苯, 减压蒸馏得 15 g 无色透明粘状溶体 **5a**, b. p. 114°C/0.15 mm, 得率 45.5%。C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO (计算值: C, 76.71, H, 9.58, N, 6.39; 实测值: C, 76.77, H, 9.30, N, 6.29);  $\nu_{\max}$ : 3070, 3050, 3020 (Ph), 2980, 2950, 2910, 2870 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1665 (C=N), 1160, 1110, 1080 (醚键) cm<sup>-1</sup>;  $\delta_{\text{H}}$  (溶剂 CCl<sub>4</sub>, 外标 TMS): 1.16 (3H, t,  $J=6$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36 [6H, s, O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.74 (3H, s, N=COH<sub>3</sub>), 2.30 (3H, s, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.32 (2H, q,  $J=6$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.44 (2H, d,  $J=7$  Hz, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 的 *o*-H), 7.02 (2H, d,  $J=7$  Hz, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 的 *m*-H) ppm;  $m/z$ : 220 ( $M^++1$ , 0.16), 219 ( $M^+$ , 0.45), 204 ( $M^+-\text{Me}$ , 0.46), 132 [CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC(Me)],

100.00], 91( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , 25.07).

*N*-(1, 2-二甲基-2-乙氧基丙叉)- $\alpha$ -萘胺(3b)

*N*-(1, 2-二甲基-2-乙氧基丙叉)-3-氨基吡啶(3c)

*N*-(1, 2-二甲基-2-乙氧基丙叉)环己胺(3d)

按上述类似方法合成, 反应条件和得率见表 1. **3b**  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}$  (计算值: C, 80.00, H, 8.23, N, 5.49; 实测值: C, 80.41, H, 8.09, N, 5.67);  $\nu_{\max}$ : 3100~3000 三峰(萘环), 2980, 2950, 2910, 2870( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1660( $\text{C}=\text{N}$ ), 1160, 1140, 1110(醚键) $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$ (溶剂  $\text{CCl}_4$ , 外标 TMS): 1.20(3H, t,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50(6H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.73(3H, s,  $\text{N}=\text{COCH}_3$ ), 3.44(2H, q,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 6.55(1H, d, 萘质子), 7.74(1H, d, 萘质子), 7.2~7.5(5H, m, 萘质子) ppm;  $m/z$ : 256( $M^++1$ , 1.38), 255( $M^+$ , 4.39), 211( $M^++1-\text{OEt}$ , 34.53), 168( $\text{CH}_3\text{C}=\text{NC}_{10}\text{H}_7^+$ , 100.00), 127( $\text{C}_{10}\text{H}_7^+$ , 31.98), 87( $[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}^+$ , 9.24], 59(87- $\text{C}_2\text{H}_4$ , 24.64). **3c**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$  (计算值: C, 69.90, H, 8.73, N, 13.59; 实测值: C, 70.32, H, 9.02, N, 13.51;  $\nu_{\max}$ : 3070, 3050, 3010( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), 2980, 2950, 2910, 2870( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1660( $\text{C}=\text{N}$ ), 1160, 1140, 1110(醚键) $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$ (溶剂  $\text{CCl}_4$ , 外标 TMS): 1.18(3H, t,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.38(6H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.80(3H, s,  $\text{N}=\text{COCH}_3$ ), 3.44(2H, q,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 6.9~8.1(4H, m, 吡啶环质子) ppm;  $m/z$ : 208( $M^++2$ , 2.97), 207( $M^++1$ , 22.11), 191( $M^+-\text{Me}$ , 0.61), 162(207- $\text{OEt}$ , 52.50), 119( $\text{CH}_3\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}^+$ , 79.28), 87( $[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}^+$ , 38.32], 78( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$ , 46.59), 59(87- $\text{C}_2\text{H}_4$ , 100.00). **3d**  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}$ (计算值: C, 73.93, H, 11.85, N, 6.63; 实测值: C, 73.58, H, 11.77, N, 6.55);  $\nu_{\max}$ : 2980, 2920, 2870, 2850( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1650( $\text{C}=\text{N}$ ), 1160, 1140, 1060(醚键) $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$ (溶剂  $\text{CCl}_4$ , 外标 TMS): 1.22(3H, t,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.36(6H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.40~1.82(10H, m, 环己基质子), 1.92(3H, s,  $\text{N}=\text{COCH}_3$ ), 3.14(2H, q,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.43(1H, m, 环己基叔氢) ppm;  $m/z$ : 212( $M^++1$ , 58.52), 167(212- $\text{OEt}$ , 25.54), 124( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{CCH}_3^+$ , 70.74), 87( $[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}^+$ , 22.86], 83( $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ , 100.00), 59(83- $\text{C}_2\text{H}_4$ , 67.20).

*N*-(3'-四氢呋喃叉)苯胺(4a)<sup>[13]</sup>

将 9.3g (0.1 mol) 苯胺和 5.5g 刚炒过的无水碳酸钾加于 50 mL 磨口平底反应瓶, 调成浆状物. 在电磁搅拌下, 加入 8.6g (0.1 mol) 四氢呋喃酮-[3], 在 0°C 反应 8 h, 冰箱中放置过夜. 过滤, 减压蒸除轻组份, 在氮气流下, 快速减压蒸馏, 收集 b. p. 104°C/1.0 Torr 馏份, 得 5.2g 无色液体 **4a**, 得率 32.0%.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$ (计算值: N, 8.70; 实测值: N, 8.67);  $\nu_{\max}$ : 3100~3000( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2920, 2850( $\text{CH}_2$ ), 1680(环上  $\text{C}=\text{N}$ ), 1100~1080(醚键) $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$ (溶剂  $\text{CCl}_4$ , 外标 TMS): 2.30(1H, m, 四氢呋喃环的 3'-H), 3.86(3H, m, 四氢呋喃环的 5'-H, 4'-H), 3.90, 4.15(2H, s, 四氢呋喃环的 2'-H), 6.3~7.2(5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ppm;  $m/z$ : 162( $M^++1$ , 6.89), 161( $M^+$ , 55.91), 130( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CCHOH}_2^+$ , 100.00), 103( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}^+$ , 56.85), 77( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 84.42).

*N*-(3'-四氢呋喃叉)- $\alpha$ -萘胺(4b), *N*-(3'-四氢呋喃叉)环己胺(4c)

按上述相似的方法合成, 反应条件和得率见表 1. **4b**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ (计算值: C, 79.63,

H, 6.13, N, 6.64; 实测值: O, 79.84, H, 6.08, N, 7.46);  $\nu_{\max}$ : 3100~3000 (蔡环), 2920, 2850 ( $\text{CH}_2$ ), 1680 (环上  $\text{C}=\text{N}$ ), 1100~1080 (醚键)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  (溶剂  $\text{CCl}_4$ , 外标 TMS): 2.30 (1H, m, 四氢呋喃环的 4'-H), 3.75, 3.80~4.10 (3H, m, 四氢呋喃环的 5'-H, 4'-H), 4.30 (2H, s, 四氢呋喃环的 2'-H), 7.1~7.9 (7H, m, 蔡环质子) ppm;  $m/z$ : 212 ( $M^++1$ , 16.28), 211 ( $M^+$ , 100.00), 153 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NC}^+$ , 87.87), 127 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7^+$ , 31.03). **4c**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$  (计算值: N, 8.38; 实测值: N, 8.14);  $\nu_{\max}$  2920, 2850 ( $\text{CH}_2$ ), 1680 (环上  $\text{C}=\text{N}$ ), 1080, 1060 (醚键)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  (溶剂  $\text{CCl}_4$ , 外标 TMS): 1.2~1.8 (10H, m, *cy*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$  的  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (2H, t,  $J=8\text{ Hz}$ , 四氢呋喃环的 4'-H), 3.08 (1H, m, *cy*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$  的 OH), 4.06 (2H, t,  $J=8\text{ Hz}$ , 四氢呋喃环的 5'-H), 4.10 (2H, s, 四氢呋喃环的 2'-H) ppm;  $m/z$ : 168 ( $M^++1$ , 12.92), 167 ( $M^+$ , 16.94), 137 ( $M^+-\text{CH}_2\text{O}$ , 10.32), 83 ( $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ , 57.27), 55 (83- $\text{C}_2\text{H}_4$ , 100.00).

#### *N*-(1, 2-二甲基-丙基)对甲苯胺(**5a**)<sup>[2,14]</sup>

将 6.0 g (0.027 mol) **3a** 和 75 mL 无水乙醇加于装有回流冷凝管和  $\text{CaCl}_2$  干燥管的反应瓶中, 搅拌、加热至回流, 0.5 h 内加入 3.5 g (0.15 mol) 切成黄豆粒般的金属钠, 继续回流 0.5 h, 冷却、减压蒸去乙醇, 逐滴加入 10 mL 蒸馏水, 用无水乙醚反复提取。乙醚萃取液用无水硫酸镁干燥过夜, 除去乙醚, 粗蒸后用旋转带精馏仪蒸馏收集 75~83°C/1 Torr 馏份。馏出液用 150 g 碱性氧化铝柱层析, 以 (99:1) 苯-无水乙醇为洗脱剂, 收集  $R_f=0.66$  的组份 (氧化铝 TLC 板, 以 99:1 的苯-无水乙醇为展开剂), 抽干溶剂后得 1.82 g 无色液体 **5a**, 得率 37.9%。  $R_f=0.45$  的组份是氢化产物 *N*-(1, 2-二甲基-2-乙氧基丙基)对甲苯胺(**5b**), 得率 21.0%。 **5a**  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$  (计算值: C, 81.35, H, 10.73, N, 7.90; 实测值: C, 81.55, H, 10.65, N, 7.45);  $\nu_{\max}$ : 3400 (sh, m, NH), 3095, 3050, 3010 (苯环), 2980, 2920 ( $\text{CH}_3$ ), 1640, 810 (s, 对位双取代苯环), 1300 ( $\text{C}-\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  (溶剂  $\text{CCl}_4$ , 外标 TMS): 0.95, 1.00 [各 3H, d-d,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^*(\text{CH}_3)_2$ ], 1.05 [3H, d,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.82 [1H, m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.23 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ ), 3.15 (1H, m,  $\text{NHCH}$ ), 3.35 (1H, br, 可和  $\text{D}_2\text{O}$  交换, NH), 6.45 (2H, d,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  的 *o*-H), 6.90 (2H, d,  $J=9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  的 *m*-H) ppm;  $m/z$ : 178 ( $M^++1$ , 1.72), 177 ( $M^+$ , 10.41), 134 ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCHCH}_3^+$ , 100.00), 91 ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^+$ , 7.81), 43 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2^+$ , 2.81]. **5b**  $\nu_{\max}$ : 3380 (sh, m, NH), 3090, 3040, 3005 (苯环), 2980, 2920, 2870, 2850 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1630, 810 (s, 对位双取代苯环), 1120, 1100, 1080 (醚键)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  (溶剂  $\text{CCl}_4$ , 外标 TMS): 1.15 (3H, t,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.22 (3H, d,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.24 [6H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.25 (3H, s, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ ), 3.20 (1H, q,  $J=6\text{ Hz}$ , CH), 3.30 (2H, q,  $J=6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.40 (1H, br, NH), 6.30 (2H, d,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  的 *o*-H), 6.67 (2H, d,  $J=9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  的 *m*-H),  $m/z$ : 222 ( $M^++1$ , 49.60), 221 ( $M^+$ , 36.68), 177 (222-OEt, 86.81), 134 (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCHCH}_3^+$ , 100.00).

*N*-(1, 2-二甲基-丙基)-7, 8-二氢- $\alpha$ -蔡胺(**6a**)和 *N*-(1, 2-二甲基-丙基)-5, 6, 7, 8-四氢- $\alpha$ -蔡胺(**6b**)

按上述操作由 10.2 g (0.04 mol) **3b**, 70 mL 无水乙醇, 5.0 g (0.22 mol) 金属钠反应

后可得 4.2 g b. p. 138~141°C/1 mm 馏份。用 175 g 碱性氧化铝柱层析, 以(7:3)环己烷-苯作洗脱剂, 收集  $R_f=0.67$  的组份(中性氧化铝 TLC 板, 以 1-1 苯:环己烷为展开剂)。抽干溶剂后得 2.45 g 无色粘稠液体, 得率 28.7%。经 Perkin-Elmer Sigma-1 气液色谱仪分析, 此无色粘稠液系由 **6a**、**6b** 组成, 其比例为 3:5。

$C_{15}H_{21}N$ (**6a**)与  $C_{15}H_{23}N$ (**6b**) (计算值:  $\bar{O}$ , 83.26,  $\bar{H}$ , 10.29,  $\bar{N}$ , 6.50; 实测值:  $\bar{O}$ , 83.59,  $\bar{H}$ , 9.68,  $\bar{N}$ , 7.09);  $\nu_{\max}$ : 3410 (sh, w, NH), 3100~3000 (芳环), 2980, 2910 ( $CH_3$ ), 1300 (C—N)  $cm^{-1}$ ;  $\delta_H$  (溶剂  $CCl_4$ , 外标 TMS): 0.95, 1.00 [各 3H, d-d,  $J=6$  Hz,  $^*COH(CH_3)_2$ ], 1.05 (3H, d,  $J=6$  Hz,  $CHCH_3$ ), 3.16, (1H, m, NCH), 5.80 (d, C=C), 6.45 (各 1H, m, N- $\beta$ ,  $\gamma$ -芳氢), 6.90 (1H, m, N- $\alpha$ -芳氢), ppm;  $m/z$  (色质联用仪测定): **6a** 216 ( $M^++1$ , 4.42), 215 ( $M^+$ , 25.18), 200 ( $M^+-Me$ , 1.22), 172 [ $M^+-CH(CH_3)_2$ , 100.00], 143 ( $C_{10}H_9N^+$ , 68.00); **6b** 218 ( $M^++1$ , 1.89), 217 ( $M^+$ , 12.70), 202 ( $M^+-Me$ , 2.06), 174 ( $M^+-CH(CH_3)_2$ , 100.00), 131 ( $C_{10}H_{11}^+$ , 2.97), 91 ( $C_6H_5N^+$ , 3.68)。

#### N-(3-正丁醇基)苯胺(**7**)

4.02 g (0.025 mol) **4a**、75 mL 无水乙醇和 6.9 g (0.3 mol) 金属钠反应完毕后冷到室温。于冰浴冷却下, 加入硫酸溶液(9 克浓  $H_2SO_4$  溶于 2 体积 95% 乙醇和 2 mL 水)。搅拌后静置、过滤。减压蒸去乙醇, 用乙醚提取, 无水硫酸镁干燥过夜。蒸去乙醚后用 160 g 硅胶柱层析, 以(95:5)苯-无水乙醇为洗脱剂, 收集后半部组份  $R_f=0.28$  (中性氧化铝薄层层析, 以 95:5 苯-无水乙醇为展开剂), 抽干溶剂后得 2.57 g 黄色油状液体 **7**, 得率 62.4%。  $C_{10}H_{15}NO$  (计算值:  $\bar{O}$ , 72.72,  $\bar{H}$ , 9.09,  $\bar{N}$ , 8.48; 实测值:  $\bar{O}$ , 72.89,  $\bar{H}$ , 9.21,  $\bar{N}$ , 8.47);  $\nu_{\max}$ : 3380 (br, s, OH), 3100~3000 (苯环), 2980, 2920, 2870 ( $CH_2CH_3$ )  $cm^{-1}$ ;  $\delta_H$  (溶剂  $CDCl_3$ , 外标 TMS): 1.15 (3H, d,  $J=7$  Hz,  $CHCH_3$ ), 1.66 (2H, m,  $CH_2CH_2OH$ ), 1.90~2.10 (1H, m, OH), 3.00~3.30 (2H, m, 可和  $D_2O$  交换, NH, OH), 3.50 (2H, t,  $J=6$  Hz,  $CH_2OH$ ), 6.3~6.6 (3H, m, N- $\beta$ ,  $\gamma$ -芳氢), 6.7~7.1 (2H, m, N- $\alpha$ -芳氢) ppm;  $m/z$ : 165 ( $M^+$ , 16.43), 150 ( $M^+-Me$ , 8.15), 132 (150- $H_2O$ , 4.96), 120 ( $C_6H_5NHCHCH_3^+$ , 100.00), 77 ( $C_6H_5^+$ , 12.14)。

#### N-(3-正丁醇基)-**7**, **8**-二氢- $\alpha$ -萘胺(**8a**)和 N-(3-正丁醇基)-**5**, **6**, **7**, **8**-四氢- $\alpha$ -萘胺(**8b**)

4.26 g (0.02 mol) **4b**、75 mL 无水乙醇和 4.6 g (0.2 mol) 金属钠, 按上述操作反应。除去乙醚后的液体, 用 160 g 硅胶柱层析, 以(95:5)苯-无水乙醇为洗脱剂, 收集后半部组份  $R_f=0.32$  (中性氧化铝薄层层析, 以 95:5 苯-无水乙醇为展开剂)。抽干溶剂后得 1.72 g 黄色粘稠液体。经 Perkin-Elmer Sigma-1 气液色谱仪分析, 该粘稠液体系由 **8a**、**8b** 组成, 其比例为 3:1。  $C_{14}H_{19}NO$ (**8a**)与  $C_{14}H_{21}NO$ (**8b**) (计算值:  $\bar{N}$  6.40, 实测值:  $\bar{N}$ , 6.67);  $\nu_{\max}$ : 3400 (br, s, OH), 3100~3000 (芳环), 2920, 2850, 2820 ( $CH_2CH_3$ )  $cm^{-1}$ ;  $\delta_H$  (溶剂  $CCl_4$ , 外标 TMS): 1.15 (3H, d,  $J=7$  Hz,  $CHCH_3$ ), 3.00 (2H, s, NH, OH), 3.50 (2H, t,  $J=6$  Hz,  $CH_2OH$ ), 5.81 (d, C=C), 6.1~6.4 (2H, m, N- $\beta$ ,  $\gamma$ -芳氢), 6.7~7.0 (1H, m, N- $\alpha$ -芳氢) ppm;  $m/z$  (色质联用仪测定): **8a** 218 ( $M^++1$ , 10.30), 217 ( $M^+$ , 48.76), 202 ( $M^+-Me$ , 10.89), 172 ( $C_{10}H_9NHCHCH_3^+$ ,

85.02), 144 ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NH}^+$ , 63.30), 143 ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}^+$ , 100.00); **8b** 220 ( $M^+ + 1$ , 3.62), 219 ( $M^+$ , 26.23), 204 ( $M^+ - \text{Me}$ , 12.87), 174 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NHCHCH}_3^+$ , 100.00), 146 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NH}^+$ , 8.06), 145 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}^+$ , 9.92).

化合物 **3c** 在沸腾的无水乙醇中用金属钠还原, 得到树脂状的聚合物; 而化合物 **3d**, **4c** 不起反应, 回收初始原料。

### 参 考 文 献

- [1] 刘铸晋, 陆仁荣, 朱子清, 王其灏, 化学学报 **27**, 47 (1961).
- [2] 刘铸晋, 王其灏, 王绮文, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4634 (1981).
- [3] 三枝武夫, “讲座重合反应论” **6**, 35, 97, 165, 东京, 化学同人 1971.
- [4] H. O. Brown, J. H. Brewster, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 467 (1954).
- [5] T. Mukaiyama, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **36**, 99 (1963).
- [6] K. N. Campbell, B. K. Campbell, L. T. Eby, *J. Amr. Chem. Soc.* **60**, 2882 (1938).
- [7] G. F. Hennion, D. E. Maloney, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4735 (1951).
- [8] G. F. Hennion, A. P. Boisselle, *J. Org. Chem.* **26**, 2677 (1961).
- [9] H. Wynbery, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 364 (1958).
- [10] 立花太郎, “新实验化学讲座” **14**, 1411, 日本化学会编, 东京丸善(株), 昭和 53 年.
- [11] A. W. Weston, R. J. Michaels, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1381 (1951).
- [12] K. Taguchi, F. H. Westheimer, *J. Org. Chem.* **36**, 1570 (1971).
- [13] K. O. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.* **28**, 1464 (1963).
- [14] W. R. Brasen, C. R. Hauser, in “Organic Synthesis” Coll. Vol. 4, ed. by N. Rabjohn, p. 508, New York Wiley, 1963.

## A STUDY ON THE REDUCTIVE FISSION OF $\beta$ -AROMATIC IMINO ETHERS

LIU CHU-TSIN\* GU HUI-JUAN XU GUAN-RONG  
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

Reduction of ethers contained various imino systems with sodium in boiling ethanol was shown to give different results, thus,  $\beta$ -aryl substituted imino ethers can be reduced and cleaved, while  $\beta$ -aliphatic imino ethers are not susceptible to sodium-alcohol reductive fission. In the synthesis of  $\beta$ -imino ethers it was found that molecular sieve was a good condensation catalyst for the formation of highly hindered Schiff bases.