

• 研究简报 •

氢氧化铯催化二硫醚、二碲醚与端炔反应研究

夏 湘^{a,b} 邹康兵^b 李若信^b 张尊英^b
邵玲玲^b 方大为^b 许新华^{*,a,b}

(^a 湖南邵阳学院生物与化学工程系 邵阳 422400)

(^b 湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 氢氧化铯催化下, 以商业 THF 作溶剂, 在氮气中二芳基二硫醚与端炔室温反应, 立体选择地生成(Z)-1,2-二芳基硫基烯。在空气气氛中反应, 得到(Z)-1,2-二芳基硫基烯与炔硫醚的混合物。二芳基二碲醚与端炔反应, 不论在氮气气氛中或空气气氛中, 都只产生炔碲醚。但是在氮气气氛中炔碲醚的收率仅为空气气氛中反应的 50%, 对上述反应机理进行了讨论。

关键词 氢氧化铯; 二芳基二硫醚; 二芳基二碲醚; (Z)-1,2-二芳基硫基烯; 炔硫醚

Study of Cesium Hydroxide-Catalyzed Reactions of Diaryl Disulfides and Ditellurides with Terminal Acetylenes

XIA, Xiang^{a,b} ZOU, Kang-Bing^b LI, Ruo-Xin^b ZHANG, Zun-Ying^b
SHAO, Ling-Ling^b FANG, Da-Wei^b XU, Xin-Hua^{*,a,b}

(^a Department of Biological and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422400)

(^b College of Chemistry and Chemical Engineering of Hunan University, Changsha 410082)

Abstract In the presence of catalytic amount of cesium hydroxide, under nitrogen atmosphere terminal alkynes reacted with diaryl disulfides at room temperature in commercial THF to give almost exclusive (Z)-1,2-diaryltio-1-alkene in good yields, but under air atmosphere the reaction gave a mixture of alkynyl sulfide and (Z)-1,2-diaryltio-1-alkene. But for the reaction of diarylditellurides with terminal alkynes, whether it was performed under nitrogen atmosphere or air atmosphere, it only gave alkynyl tellurides. However, the yields of the alkynyl tellurides obtained under nitrogen atmosphere is only 50% of yields obtained under air atmosphere. The reaction mechanism was discussed.

Keywords cesium hydroxide; diaryl disulfides; (Z)-1,2-bis-(aryltio)-1-alkene; diarylditellurides; alkynyl tellurides

氢氧化铯是无机超强碱, 它能夺去端炔上的氢而产生稳定炔负离子, 这种炔负离子与亲电的酮、醛反应生成相应的炔醇已有报道^[1,2]。但是与亲电的杂原子反应形成碳杂键, 除本课题组进行了氢氧化铯催化二芳基二硫醚与端炔反应立体选择地合成(Z)-1,2-二芳基硫基烯的报道外^[3], 还未见有其它报道。碳杂键的形成是合成杂原子有机化合物的途径, 所以研究无机超强碱催化下的

碳杂键形成, 将会为杂原子有机化合物的合成提供新的途径, 不论在理论上还是在应用上都具有一定意义。本文报道二芳基二硫醚、二芳基二碲醚与端炔的反应。

1 实验

1.1 仪器与试剂

¹H NMR(以 TMS 为内标), ¹³C NMR(以 TMS 为内

* E-mail: xhx1581@yahoo.com.cn

Received May 6, 2008; revised June 23, 2008; accepted July 8, 2008.

国家自然科学基金(No. 20372020)资助项目。

标)用 INOVA-400 型仪测定, 质谱由 HP5989A 测定, 元素分析用 Yanaco CHN CORDER MT-3 型自动元素分析仪测定, 溶剂四氢呋喃未加处理, 硅胶为青岛海洋化工厂产品, 氢氧化铯从 Aldrich 公司购买。

1.2 二芳基二硫醚与端炔反应合成(Z)-1,2-二芳硫基烯

将 6.0 mL 四氢呋喃, 1.1 mmol 端炔, 1.0 mmol 二芳基二硫醚及 0.2 mmol 氢氧化铯加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 在氮气的保护下在室温搅拌。TLC 跟踪反应, 直到二芳基二硫醚完全反应。旋转去掉溶剂四氢呋喃, 用石油醚 50 mL 稀释, 加入 10 mL 水, 将有机相旋蒸去掉溶剂后的剩余物通过柱层析纯化, 用石油醚/乙醚(30/1, *V/V*)作洗脱剂, 得产物。

(Z)-1,2-二苯硫基-3-羟基-3-甲基丁烯(**3a**)^[14]: ¹H NMR δ : 1.46 (s, 6H), 2.18 (s, 1H), 7.12~7.16 (m, 1H), 7.24~7.42 (m, 10H); ¹³C NMR δ : 29.8, 75.1, 125.4, 127.0, 127.6, 128.4, 129.1, 130.3, 134.5, 135.0, 134.7, 137.3. Anal. calcd for C₁₇H₁₈OS₂: C 67.5, H 6.00; found C 67.6, H 6.01.

(Z)-1,2-二(对甲苯硫基)-3-羟基丙烯(**3b**): ¹H NMR δ : 0.95 (s, OH), 2.32 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 4.10 (s, 2H), 6.96 (t, *J*=1.02 Hz, 1H), 7.10 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.12 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.45 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.48 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR δ : 21.5, 67.6, 124.8, 126.7, 130.4, 130.7, 132.6, 133.1, 133.7, 137.3, 137.7. Anal. calcd for C₁₇H₁₈OS₂: C 67.5, H 6.00; found C 67.3, H 6.02.

(Z)-1,2-二苯硫基-3-甲氧基丙烯(**3c**)^[15]: ¹H NMR δ : 3.31 (s, 3H), 3.95 (s, 2H), 6.96 (s, 1H), 7.23~7.34 (m, 6H), 7.40 (d, *J*=7.6 Hz, 2H), 7.45 (d, *J*=7.6 Hz, 2H); ¹³C NMR δ : 57.9, 74.4, 126.8, 127.1, 127.2, 129.0, 129.1, 130.0, 130.5, 133.4, 134.2, 134.7. Anal. calcd for C₁₆H₁₆OS₂: C 66.6, H 5.59; found C 66.7, H 5.52.

(Z)-1,2-二(对甲苯硫基)-3-甲氧基丙烯(**3d**): ¹H NMR δ : 2.33 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 3.91 (s, 2H), 6.95 (t, *J*=1.02 Hz, 1H), 7.10 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.15 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.46 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.48 (d, *J*=8.4 Hz, 2H); ¹³C NMR δ : 21.1, 57.8, 76.5, 123.9, 125.8, 128.0, 130.1, 130.3, 137.6, 132.8, 133.2, 133.5, 137.6. Anal. calcd for C₁₈H₂₀OS₂: C 68.3, H 6.37; found C 68.5, H 6.38.

(Z)-1,2-二苯硫基-3-苯氧基丙烯(**3e**): ¹H NMR δ : 4.56 (s, 2H), 6.76 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.95 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.24 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.26~7.31 (m, 6H), 7.48 (s, 1H), 7.50~7.51 (m, 2H), 7.58~7.60 (m, 2H); ¹³C NMR δ : 72.3, 114.6, 121.3, 127.4, 127.6, 128.3, 128.5, 129.1, 129.5, 129.6, 130.2, 132.5, 132.8, 134.1, 157.5. Anal. calcd for C₂₁H₁₈OS₂: C 72.0, H 5.18; found C 71.9, H 5.19.

(Z)-1,2-二(对甲苯硫基)-3-苯氧基丙烯(**3f**): ¹H NMR δ : 2.33 (s, 6H), 4.53 (s, 2H), 6.78 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.95 (t, *J*=6.8 Hz, 1H), 7.10 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.21~7.26 (m, 2H), 7.36 (m, 3H), 7.47 (d, *J*=6.8 Hz, 2H); ¹³C NMR δ : 21.5, 72.8, 115.3, 121.5, 124.8, 127.5, 127.6, 129.8, 130.1, 130.2, 133.1, 133.4, 133.7, 138.1, 138.3, 158.6. Anal. calcd for C₂₃H₂₂OS₂: C 72.9, H 5.86; found C 72.8, H 5.87.

(Z)-1,2-二苯硫基苯乙烯(**3g**)^[14]: ¹H NMR δ : 7.06 (s, 1H), 7.23~7.35 (m, 9H), 7.44~7.53 (m, 6H); ¹³C NMR δ : 126.1, 127.3, 127.5, 128.1, 128.5, 128.7, 128.9, 129.3, 129.5, 129.7, 132.2, 132.4, 133.2, 133.7. Anal. calcd for C₂₀H₁₆OS₂: C 71.4, H 4.79; found C 71.5, H 4.78.

1.3 二硫醚与端炔反应合成炔硫醚

将 6.0 mL 四氢呋喃, 2.2 mmol 端炔, 1.0 mmol 二芳基二硫醚及 0.2 mmol 氢氧化铯加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 在室温空气中搅拌 40 h。旋转去掉溶剂四氢呋喃, 用石油醚 50 mL 稀释, 加入 10 mL 水, 将有机相旋转去掉溶剂后的剩余物通过柱层析纯化, 用石油醚/乙醚(30/1, *V/V*)作洗脱剂, 得产物 **6**。

3-甲氧丙炔基苯基硫醚(**6a**): ¹H NMR δ : 3.42 (s, 3H), 4.39 (s, 2H), 7.26~7.28 (m, 3H), 7.69~7.71 (m, 2H); ¹³C NMR δ : 44.8, 57.6, 61.0, 111.0, 112.4, 128.0, 129.7, 135.4; IR (film) ν : 2150 cm⁻¹; MS *m/z*: 276 (M⁺). Anal. calcd for C₁₀H₁₀OTe: C 43.9, H 3.68; found C 43.7, H 3.69.

3-苯氧丙炔基苯基硫醚(**6b**): ¹H NMR δ : 4.93 (s, 2H), 6.96~6.98 (m, 4H), 7.22~7.31 (m, 4H), 7.62~7.64 (m, 2H); ¹³C NMR δ : 29.7, 57.1, 109.9, 112.3, 115.0, 121.4, 128.0, 129.4, 129.7, 135.5, 157.6; IR (film) ν : 2145 cm⁻¹; MS *m/z*: 333 (M⁺). Anal. calcd for C₁₅H₁₂OTe: C 53.6, H 3.60; found C 53.9, H 3.61.

3-羟基丙炔基苯基硫醚(**6c**): ¹H NMR δ : 2.02 (s, 1H), 4.53 (s, 2H), 7.27~7.28 (m, 3H), 7.70~7.72 (m, 2H); IR (film) ν : 2140 cm⁻¹; MS *m/z*: 262 (M⁺). Anal. calcd for C₉H₈OTe: C 41.6, H 3.10; found C 41.9, H 3.09.

正辛炔基苯基硫醚(**6d**): ¹H NMR δ : 0.87 (t, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.07~1.74 (m, 8H), 2.58 (t, *J*=6.9 Hz, 2H), 7.10~7.26 (m, 3H), 7.53~7.74 (m, 2H); IR (film) ν : 2140 cm⁻¹; MS *m/z*: 316 (M⁺). Anal. calcd for C₁₄H₁₈Te: C 53.6, H 5.78; found C 53.8, H 5.77.

苯乙炔基苯基硫醚(**6e**)^[12]: ¹H NMR δ : 7.26~7.30 (m, 1H), 7.33~7.36 (m, 5H), 7.51~7.53 (m, 2H), 7.59~7.62 (m, 2H); IR (film) ν : 2135 cm⁻¹; MS *m/z*: 308 (M⁺).

苯乙炔基对甲苯苯基硫醚(**6f**)^[12]: ¹H NMR δ : 3.70

(s, 3H), 6.79 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.30~7.42 (m, 5H), 7.71 (d, $J=9.0$ Hz, 2H); IR (film) ν : 2140 cm^{-1} ; MS m/z : 338 (M^+).

苯乙炔基对甲苯基碲醚(**6g**)^[12]: ^1H NMR δ : 2.34 (s, 3H), 7.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.31~7.33 (m, 3H), 7.47~7.49 (m, 4H); MS m/z : 322 (M^+).

2 结果与讨论

我们首先考察了 3-甲氧基丙炔与二苯基二硫醚的反应. 实验表明反应条件对反应结果有很大的影响. 在气氛中反应, 在室温及 THF 作溶剂, 得到 3-甲氧基丙炔基苯基硫醚与(*Z*)-1,2-二芳硫基烯的混合物, 而在氮气保护下进行反应, 则仅产生(*Z*)-1,2-二芳硫基烯. 但是在较低温度下, 不论是在气氛中或在氮气中反应, 都产生混合物, 而且总收率低. 在室温及氮气中, 可以高选择性地得到(*Z*)-1,2-二芳硫基烯. 在此条件下进行了其它端炔与二芳基二硫醚的反应, 反应及结果见表 1.

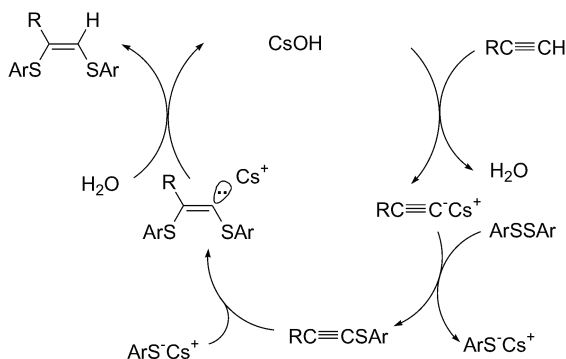
表 1 端炔与二芳基二硫醚反应合成(*Z*)-1,2-二芳硫基烯^a

Table 1 The reaction of terminal alkynes with diaryl disulfide to synthesize (*Z*)-1,2-diarylthio-1-alkenes

$\text{RC}\equiv\text{CH} + \text{ArSSAr} \xrightarrow[\text{r.t., THF, N}_2]{\text{CsOH}} \text{ArS}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{SAr}$			
Compd.	R	Ar	Yield/%
3a	$\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{C}$	Ph	61
3b	HOCH_2	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	69
3c	CH_3OCH_2	Ph	82
3d	CH_3OCH_2	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	77
3e	PhOCH_2	Ph	75
3f	PhOCH_2	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	73
3g	Ph	Ph	71

^a 化合物 3a~3g 均为浅黄色油状物.

氢氧化铯催化上述反应合成(*Z*)-1,2-二芳硫基烯的机理如 Scheme 1 所示.



图式 1 氢氧化铯催化合成(*Z*)-1,2-二芳硫基烯的机理

Scheme 1 Mechanism of synthesis of (*Z*)-1,2-bis-(arythio)-1-alkene catalyzed by CsOH

在上述催化循环中, 炔负离子进攻二硫醚中硫原子形成炔硫醚, 同时产生亲核的硫负离子, 随后又亲核进攻炔硫醚, 从而形成加成产物(*Z*)-1,2-二芳硫基烯. 将苯硫酚与氢氧化铯反应产生的 ArSCs 与炔硫醚混合, 实验表明它在室温时可有效地反应生成(*Z*)-1,2-二芳硫基烯.

(*Z*)-1,2-二芳硫基烯的结构通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR 确证. 立体结构通过二维 NOE 实验确证.

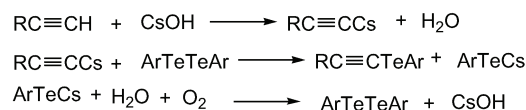
二芳基二碲醚与端炔反应, 实验表明不论在气氛中还是在氮气中, 都只产生炔碲醚. 但是在氮气中反应, 炔碲醚的收率大约是在气氛中反应的一半(表 2).

表 2 炔基碲醚 6a~6g 的合成

Table 2 Synthesis of alkynyl tellurides 6a~6g

$\text{RC}\equiv\text{CH} + \text{ArTeTeAr} \xrightarrow[\text{THF, r.t.}]{\text{CsOH (cat.), Air}} \text{RC}\equiv\text{CTeAr}$				
Compd.	R	Ar	m.p./ $^{\circ}\text{C}$	Yield/%
6a	CH_3OCH_2	C_6H_5	Oil	89
6b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	C_6H_5	Oil	83
6c	HOCH_2	C_6H_5	Oil	78
6d	<i>n</i> - C_6H_{13}	C_6H_5	Oil	86
6e	C_6H_5	C_6H_5	Oil	86
6f	C_6H_5	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	70~71 ^[12]	88
6g	C_6H_5	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	69~70 ^[20]	90

反应机理如 Scheme 2 所示.



图式 2 二芳基二碲醚与端炔反应机理

Scheme 2 Mechanism of reaction of diarylditellurides with terminal alkynes

从上述反应机理可知, 在空气中反应, 形成的芳基碲化铯可以被氧化为二芳基二碲醚. 可以使碲全部参与反应. 而在氮气中, 芳基碲化铯不能被氧化, 所以只有一半的碲参与反应. 因此形成炔碲醚的产率就低.

氢氧化铯催化下, 二芳基二碲醚及二芳基二硫醚与端炔反应都能形成 1,2-二芳基硫或硒烯. 但是二芳基二碲醚与端炔反应不产生 1,2-二芳基碲烯. 从理论上说, 芳基碲负离子的亲核能力比对应的芳基硫或硒负离子的亲核能力强. 这也许是芳基碲对碳负离子的稳定能力较弱的缘故.

1,2-二芳硫基烯^[4~7]与炔碲醚^[8~13]都是重要的合成杂原子化合物中间体. 有许多方法报道了它们的制备. 但一般要使用价格昂贵的过渡金属配合物作催化剂. 而且有些方法需要严格的无水无氧条件, 有些存在收率等

不足. 本文报道氢氧化铯催化下二芳基二硫醚、碲醚与端炔反应, 具有反应条件温和, 不需无水无氧操作, 原料易得及高的立体和区域选择性等优点. 为(Z)-1,2-二芳硫基烯及炔碲醚合成提供了新的简便途径.

References

- 1 Tzalis, D.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1463.
- 2 Salvatore, R. N.; Nagle, A. S.; Jung, K. W. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 674.
- 3 Zeng, J. C.; Lu, R. L.; Xu, X. H.; Fang, J. K.; Zhou, B.; Zhang, Q. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 1482 (in Chinese).
(曾纪朝, 卢锐亮, 许新华, 方敬坤, 周冰, 张秋林, 有机化学, **2004**, *24*, 1482.)
- 4 Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*(26), 9796.
- 5 Usugi, S. I.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*(4), 601.
- 6 Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 284.
- 7 Venturini, A. V.; Nogueira, C. W.; Barbosa, N. B. V.; Menezes, P. H.; Rocha, J. B. D.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*(13), 5257.
- 8 Dueno, E. E.; Chu, F. X.; Kim, S. I.; Jung, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1847.
- 9 Dabdoub, M. J.; Comasseto, J. V. *Organometallics* **1988**, *7*, 84.
- 10 Dabdoub, M. J.; Comasseto, J. V.; Braga, A. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1979.
- 11 Braga, A. L.; Silverira, C. C.; Reckziegel, A.; Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8041.
- 12 Bieber, L. W.; Silva, M. F. D.; Menezes, P. H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2735.
- 13 Zhang, J. L.; Chen, Z. C. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 3881.
- 14 Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9796.
- 15 Moro, A. V.; Nogueira, C. W.; Barbosa, N. B. V. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5257.

(A0805061 ZHAO, C. H.)