

断裂醚键的一种新试剂系统*

黄维垣 梁蔚熙

(中国科学院上海有机化学研究所)

Kollonitsch^[1]曾报道乙硼氢与四氢呋喃在 Carius 管中 60°C 加热 64 小时, 生成硼酸丁酯, 产率 61%; 若反应在室温下进行, 需 16 周才能完成. 继后, Past^[2] 将 ϕSBH_2 与醚 $\text{R}'\text{OR}''$ 反应, 获得 $\phi\text{SR}'$ 和 $\text{H}_2\text{BOR}''$. Freeguard 等^[3,4]将乙硼氢, 戊硼氢-9 或钠硼氢和卤素 (Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl) 与醚类或醇类在常温下反应, 醚键很快发生断裂, 生成相应的卤化物和硼酸酯, 产率达 80% 以上; 二苯醚与具有 β -卤素取代基的醇则不能顺利反应. Beachell 等^[5]曾研究了癸硼氢与醇类的反应, 获知诱导效应对癸硼氢的醇解速率有很大的影响, 即甲基取代使反应速率增加, 卤素取代则使反应速率降低. 如果加入少量碘或溴, 可以加速癸硼氢的醇解. 例如, 按每克分子癸硼氢加入 3 克分子碘的比例, 反应速率增加十三倍. 曾报道^[6]癸硼氢钠盐和碘 (克分子比 1:1) 和醚类在室温下能迅速反应获得烷氧基癸硼氢 $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{OR}$, 但产率很低 (15%~20%).

我们曾将癸硼氢和碘与化合物 **1** 或 **2** 回流, 远离卤素取代基的甲氧基水解而保留有 β -卤素取代的甲氧基^[7]. 本文进一步研究了 this 反应.

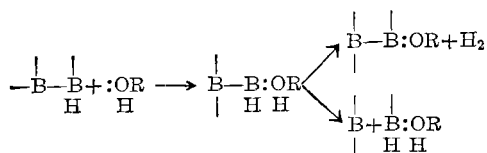


用癸硼氢和碘为试剂, 从正丁醚可得 1-碘丁烷, 产率 69%, 产物经制成 S-丁基异硫脲苦味酸盐和 β -萘醚苦味酸盐而鉴识. 从四氢呋喃可得 4-碘丁醇, 产率 52%. 将产物与镁在乙醚中反应制成格氏试剂, 然后进行水解, 所得丁醇经制成 3, 5-二硝基苯甲酸酯与已知样品比较而鉴识. 从苯甲醚可得苯酚, 产率 70%. 产物经制成三溴化物和对甲基苯磺酸酯加以鉴识. 从 3, 3, 4, 4-四氟 1-甲氧基丁醇-[2] 可得 3, 3, 4, 4-四氟丁二醇-[1, 2], 产率 70% 以上. 产物经高碘酸氧化后再与 2, 4-二硝基苯肼作用得甲醛的 2, 4-二硝基苯腙, 与已知样品比较, 混合熔点不降低.

定性的实验结果表明, 正丁醚和四氢呋喃的反应活性高于苯甲醚和 3, 3, 4, 4-四氟 1-甲氧基丁醇-[2]; 即芳环或卤素取代可使反应活性降低. 我们也曾用 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟戊基甲基醚进行反应, 非常缓慢. 结果说明癸硼氢在醚键断裂的反应中与乙硼氢、戊硼氢-9 相类似.

曾报道^[8]癸硼氢与醚类形成络合物. Beachell 等^[5]曾对癸硼氢醇解提出机制如下:

* 1978 年 11 月 20 日收到.



并设想卤素能加速癸硼氢醇解,可能是由于卤素从醇获取氢自由基,因为在醇解反应中有卤化氢产生. 癸硼氢和碘与醚类的反应中是否通过上述络合反应中间物的 R 基团发生亲核反应,有待进一步的工作阐明.

实 验*

正丁醚的断裂 在 6.08 克(46.7 毫克分子)的正丁醚中,顺序加 260 毫克(2.12 毫克分子)癸硼氢和 11.9 克(46.7 毫克分子)碘,加热 5 分钟,反应显得非常剧烈,立即停止加热,待缓和后,继续加热回流 5 小时,反应物呈淡黑色. 加 5~10 毫升水,有机层用硫代硫酸钠溶液洗涤,硫酸钠干燥后进行蒸馏,得 11.87 克碘丁烷(按正丁醚计算,产率 69%),沸点 124~125°C; 折光率 n_D^{25} 1.5007,按常法制得 S-丁基异脲胍苦味酸盐,熔点 175~176°C; β -萘醚苦味酸盐,熔点 64~67°C. 上述常数均与文献值相同^[9].

四氢呋喃的断裂 在 3.05 克(42.3 毫克分子)四氢呋喃中,顺序加 170 毫克(1.39 毫克分子)癸硼氢和 5.3 克(20.8 毫克分子)碘,反应自发产生,待其缓和后,回流 3 小时,得褐色混合物,加 5 毫升水回流 15 分钟,白色沉淀析出,以乙醚提取,提取液用硫代硫酸钠溶液洗涤,硫酸钠干燥,蒸去溶剂后,用水泵减压蒸馏,油浴 200°C 时蒸出 4.39 克红色液体(按四氢呋喃计算产率 52%). 以下述方法鉴定产物主要为 4-碘丁醇.

取 1 克上述产物,0.17 克镁屑和 5 毫升干燥乙醚在氮气下混合,反应物分成两层,待自发反应缓和后,再回流 15 分钟,以待大部分镁消耗. 冷却后,加水 2 毫升,收集气体 6 毫升,未进行鉴定. 反应物以乙醚提取,干燥后蒸去乙醚,得 200 毫克残液,按常法加入 3,5-二硝基苯甲酰氯制备 3,5-二硝基苯甲酸丁酯,熔点 57~59°C,与 3,5-二硝基苯甲酸丁酯标准样品(熔点 61°C)混合熔点 57~60°C.

苯甲醚的水解 3.71 克(34.4 毫克分子)苯甲醚、140 毫克(1.15 毫克分子)癸硼氢和 4.36 克(17.2 毫克分子)碘混合,回流 13 小时,碘的颜色仍未退去. 加 2~3 毫升水,回流 5 分钟,反应液即呈无色. 加少量碘,继续回流 15 分钟,溶液保留碘的颜色. 冷却后,析出片状结晶. 反应物用乙醚提取,提取液用硫代硫酸钠溶液洗涤,然后以 10% 氢氧化钠提取六次,每次 7 毫升. 所得水溶液以 18N 硫酸酸化,加氯化钠饱和后,用乙醚提取,提取液用硫酸钠干燥,除去溶剂,得 2.62 克液质,经蒸馏得 22.5 克苯酚,按苯甲醚计算,产率 70%. 按常法制备三溴化物,熔点 89~90°C; 其对甲基苯磺酸酯的熔点 94~95°C,上述常数均符合文献记载^[9].

3,3,4,4-四氟 1-甲氧基丁醇-2 的水解 10.35 克(58.8 毫克分子)3,3,4,4-四氟 1-甲氧基丁醇-[2], 0.24 克(1.96 毫克分子)癸硼氢和 7.47 克(29.4 毫克分子)碘,在 120°C

* 温度未经校正.

加热 15 分钟, 稍冷却, 加入水 1 毫升, 溶液沸腾, 待反应缓和后, 继续加热 40 分钟. 回流液呈无色, 瓶内反应液呈棕色, 加 5 毫升水后立刻变成无色并产生白色沉淀. 添加 1 克碘, 在 120°C 油浴加热半小时, 碘的颜色不退, 反应物冷却后, 以硫代硫酸钠破坏残余的碘. 并加 10 毫升水, 分出水层. 下层再用 5 毫升水洗涤一次, 回收油状物 2 克. 将上述水层合并, 加氯化钠饱和以乙醚提取四次. 提取液以硫代硫酸钠-氯化钠饱和溶液洗涤一次, 硫酸钠干燥, 蒸馏得 6.67 克的 180~190°C 馏分 (按 3, 3, 4, 4-四氟 1-甲氧基丁醇-[2] 计算, 产率 69%.) 取少量产物溶于水, 加入 2 毫升高碘酸试剂和一滴浓硝酸, 一分钟后加两滴 5% 硝酸银溶液, 出现浅棕色沉淀, 表明产物含邻位二醇.

取 0.50 克 (3.05 毫克分子) 上述产物溶于 1 毫升水中, 另取 0.70 克 (3.07 毫克分子) 高碘酸溶于 7 毫升水中. 两者在室温混合, 放置一天后加氢氧化钡粉末中和. 滤液中加入过量 2, 4-二硝基苯肼试剂, 然后将所得沉淀物经氧化铝层析, 苯洗脱后得 0.55 克粗产物, 产率 80%. (薄板层析-氧化铝 III 级, 展开剂为苯, 只出现一个斑点, $R_f=0.47$) 经乙醇重结晶一次, 熔点 165~166°C. 此产物与由甲醛制得的 2, 4-二硝基苯肼比较, 薄板层析 R_f 值相同, 混合熔点不降低. 继续以乙醚冲洗层析柱, 未得另一个苯肼衍生物.

2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟戊基甲基醚的水解 1 克 (4 毫克分子) 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟戊基甲基醚, 19 毫克 (0.15 毫克分子) 癸硼氢与两小粒碘回流 12 小时并在室温放置十天, 碘颜色仍不消失. 再加入 300 毫克 (1.2 毫克分子) 碘回流 2 小时, 放置过夜. 瓶内碘颜色消失, 碘升华到冷凝管出口处, 瓶底有黑色固体. 再加入 200 毫克 (0.8 毫克分子) 碘, 回流 6 小时, 放置过夜, 溶液呈暗灰色. 将溶液吸出, 加少量水和两小粒硫代硫酸钠, 混合物结成凝胶; 稍稍加热后, 液体分成两层, 有机层用硫代硫酸钠洗涤, 硫酸钠干燥, 蒸馏得无色液体 400 毫克 (按 1 克分子醚生成 1 克分子醇计算, 产率 43%), 用毛细管法测得沸点范围为 119~135°C, $n_D^{25} 1.3241$, 比较 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟戊醇的沸点为 140°C, $n_D^{25} 1.3239$ (原料 $n_D^{25} 1.3180$), 说明产物主要为 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟戊醇.

参 考 文 献

- [1] J. Kollonitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1515 (1961).
- [2] D. J. Pasto, *ibid.* **84**, 3777 (1962).
- [3] G. F. Freeguard, L. H. Long, *Chem. and Ind.* 1582 (1964).
- [4] L. H. Long, G. F. Freeguard, *ibid.* 223 (1965).
- [5] H. C. Beachell, W. C. Schar, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2943 (1958).
- [6] M. F. Hawthorne, J. J. Milier, *ibid.* **82**, 500 (1960).
- [7] 黄维垣, 梁蔚熙, 林文德, 陈镜泓, 周新月, 化学学报 **38**, 283 (1980).
- [8] *C. A.* **81**, 105599 (1974).
- [9] 余仲建, 《有机化合物的系统鉴定法》, 北京, 商务印书馆, 1958.

A NEW REAGENT SYSTEM FOR THE SPLITTING OF ETHER LINKAGE

HUANG WEI-YUAN LIANG WEI-XI

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

It was found that ether linkage can be split by treating with decarborane and iodine. Thus, *n*-butyl ether, tetrahydrofuran, anisole and 3, 3, 4, 4-tetrafluoro-1-methoxybutanol were split to give *n*-butyl iodide, 4-iodobutanol, phenol and 3, 3, 4, 4-tetrafluorobutanediol-1, 2 respectively. The cleavage reaction was retarded in the case of aryl or halogenated ether, *e. g.* decarborane and iodine cleaved 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-octafluoropentyl methyl ether only very slowly.